N° d'ordre

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

PAR

Alfred REISSE

Licencié ès Sciences
Ingénieur E.N.S.C.S.

Première thèse

Synthèse et déshydrogénation de composés semi-aromatiques α, α-diméthylés

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 décembre 1968 devant la commission d'examen :

MM. M. BRINI, Président
D. CAGNIANT, J.-M. LEHN } Examinateurs

N° d'ordre

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

PAR

Alfred REISSE

Licencié ès Sciences
Ingénieur E.N.S.C.S.

Première thèse

Synthèse et déshydrogénation de composés semi-aromatiques α, α-diméthylés

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 décembre 1968 devant la commission d'examen :

MM. M. BRINI, Président
D. CAGNIANT, J.-M. LEHN } Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

N° d'ordre

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

PAR

Alfred REISSE

Licencié ès Sciences
Ingénieur E.N.S.C.S.

Première thèse

Synthèse et déshydrogénation de composés semi-aromatiques α, α-diméthylés

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 décembre 1968 devant la commission d'examen :

MM. M. BRINI, Président
D. CAGNIANT, J.-M. LEHN } Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547018_0016

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Edition de Janvier 1968.

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN
Doyens honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT
Professeurs honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, CH. EHRESMANN, M. FRECHET, Melle S. GILLET, A. HEE, P. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, CH. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, ET. WOLFF, J. YVON
Maître de Conférences honoraire : R. WEIL
Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie desfonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie Générale
J. ROTHE	T.	Physique du globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique Générale et Physique Nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie Organique
Melle M. PEREY	T.	Chimie Nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Melle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique Nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle

.../...

A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie Nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la Physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIEGMUND	P.S.C.	Physique
G. MONSCHEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
J.H. WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs associés :

S.R. DE GROOT	Physique
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H. DANAN ..... Physique
Mme WINTER Ch. ..... Physique
J.P. EBERHART ..... Minéralogie
Mme D. CAGNIANT ..... Chimie
X. FERNIQUE ..... Mathématiques
J. STREITH ..... Chimie
F. GAUTIER ..... Physique propédeutique
G. SUTTER ..... Physique électronique
J.L. VERDIER ..... Mathématiques
J.M. LEHN ..... Chimie
Cl. ROBERT ..... Phvsique
M. LACROUTE ..... Biologie Végétale
M. GOUNOT ..... Botanique
J. PRADINES ..... Mathématiques
A. GIRARDIE ..... Biologie animale
F. BECKER ..... Physique Mathématique
J. DEHAND ..... Chimie Minérale
Cl. GODBILLON ..... Mathématiques
M. KAROUBI ..... Mathématiques
A. MIGNOT ..... Mathématiques appliquées

Maîtres de Conférences associés :

V. AVANISSIAN ..... Mathématiques

Secrétaire :

G. SAINT-PE

A mes parents

A mon épouse

Ces recherches ont été effectuées dans le laboratoire de Chimie Organique du C. S. U. de METZ sous la direction de M. M., D. CAGNIANT Maître de Conférences, et P. CAGNIANT Maître de Recherche au C. N. R. S.

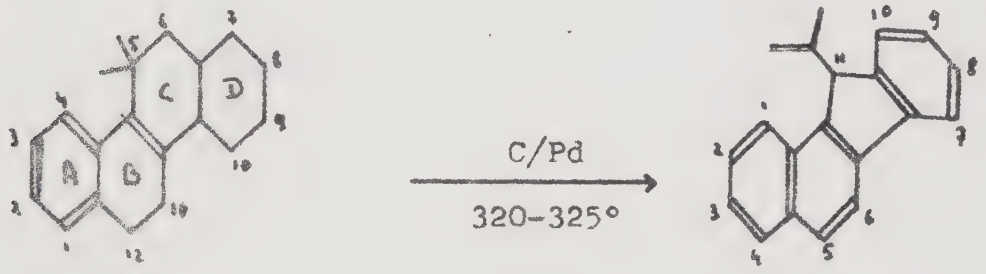
Qu'il me soit permis de remercier Madame et Monsieur CAGNIANT pour leurs conseils avisés et l'excellente formation qu'ils m'ont donnée.

Je prie MM. les Professeurs M. BRINI et J. M. LEHN qui ont bien voulu faire partie de mon Jury de Thèse, de croire à toute ma gratitude.

Pour son aide matérielle la S. C. C. a rendu ce travail possible. Je remercie tout particulièrement Monsieur IZAMBERT, Chef du Service Recherches et Développements de la S. C. C. qui a bien voulu me prodiguer ses encouragements et m'aider à aplanir bien des difficultés.

I N T R O D U C T I O N

Au cours d'une étude consacrée à la synthèse de polyméthylchrysènes par application de la méthode de Peak et Robinson (1), il a été montré (2) que la déshydrogénation catalytique (C/Pd, 320-325°) du diméthyl -5,5 décahydro -5,6,6a,7,8,9,10,10a,11,12 chrysène* (type I) conduisait à l'isopropyl -11 11H benzo [a] fluorène,** (isopropyl -9 benzo -1,2 fluorène (1))



Type I

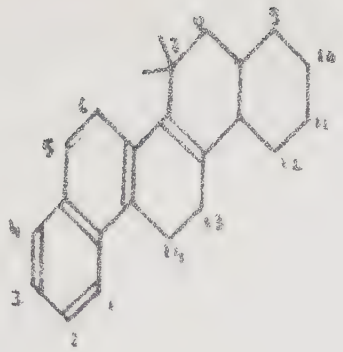
Nous avons orienté nos recherches sur l'étude de cette réaction de régression de cycle en nous proposant de préciser les points suivants :

1°) cette observation relevée sur un cas isolé, est elle reproductible et caractéristique des diméthyl -5,5 décahydro chrysènes (Type I) diversement substitués ?

2°) cette réaction peut elle être étendue à d'autres séries ? Nous avons envisagé le remplacement du noyau A successivement par un noyau naphtalénique (Type II) par un noyau thiophénique (Type III) et finalement la suppression totale du noyau A (Type IV), soit respectivement les composés de base :

Selon le Ring Index Amer. Chem. Soc. 1960 Second Edition
* RI n° 5254
**RI n° 4778

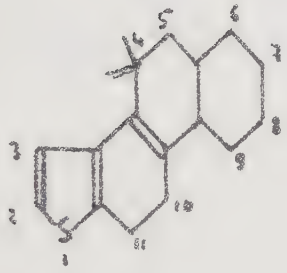
Type II



diméthyl -7,7 décahydro 7,8 8a,9,10,11,12,12a,13,14 benzo [a] chrysène [ou diméthyl -7,7 décahydro picène]

[RI n° 6384]

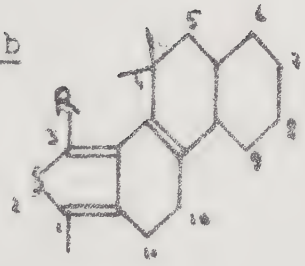
Type III a



diméthyl -4,4 décahydro -4,5, 5a,6,7,8,9,9a,10,11 phénanthro [2,1 - b] thiophène

[RI n° 4688]

Type III b



R = H tétraméthyl -1,3,4,4 décahydro -4,5,5a,6,7,8,9,9a,10,11 phénanthro [2,1 - c] thiophène

R = $_{t-}C_4H_9$ tertiobutyl -3 triméthyl -1,4, 4 décahydro -4,5,5a,6,7,8,9,9a, 10,11 phénanthro [2,1 - c] thiophène

[RI n° 4688]

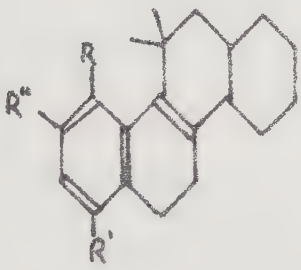
Type IV

diméthyl -9,9 dodécahydro -1,2,3,4,4a,5,6,7,8,9,10,10a phénanthrène

3°) A quel stade exactement de la synthèse se produit la transposition et par quel mécanisme ?

La première partie de ce travail est consacrée à la synthèse et à la déshydrogénation des composés de type I, II, et III.

Nous avons envisagé la synthèse de différents diméthyl -5,5 décahydro chrysènes substitués sur le noyau A en introduisant en -4 des radicaux alcoyles de plus en plus volumineux. Ceci nous a conduit à un travail synthétique considérable étant donné les difficultés d'accès aux matières premières par suite de la non univocité des réactions, et des phénomènes de clivage des substituants introduits. Nous ne décrivons ici que les essais fructueux qui ont permis l'accès aux composés de base :



$R'' = H$ {

$R = R' = H$		4a*
$R = R' = CH_3$		4c
$R = CH(CH_3)_2$	$R' = CH_3$	4d
$R = t\text{-}C_4H_9$	$R' = CH_3$	4e
$R = H$	$R' = CH_3$	4b

En particulier nous avons dû abandonner les synthèses prévues avec :

$R = CH_3$	$R' = OCH_3$	$R'' = H$
$R = H$	$R' = CH_3$	$R'' = OCH_3$
$R = CH(CH_3)_2$	$R' = CH_3$	$R'' = OCH_3$
$R = t\text{-}C_4H_9$	$R' = CH_3$	$R'' = OCH_3$
$R = OCH_3$	$R' = t\text{-}C_4H_9$	$R'' = H$

---

* La synthèse du composé 4a élément de comparaison de notre étude a été décrite par D. CAGNIANT (2)

qui n'ont pu être conduites à leur terme en raison des difficultés surgissant à des stades divers de la préparation.

De même l'accès aux dérivés de Type II s'est révélé pénible et l'étude des composés de Type III a échoué par suite d'une désulfuration se produisant dans les conditions de la réaction de Clemmensen.

La deuxième partie de notre étude concerne la synthèse et la déshydrogénation des composés de type IV : série du diméthyl -9,9 dodecahydro phénanthrène. Cette série, d'accès aisé, a permis de faire une étude plus complète du mécanisme réactionnel.

Les résultats expérimentaux des deux premières parties mettent en évidence la différence de comportement des séries décahydro chrysénique -5,5 diméthylée et dodécahydrophénanthrénique -9,9 diméthylée : si dans le premier cas nous obtenons systématiquement les dérivés de l'isopropyl -11 11H benzo /a/ fluorène (avec éventuellement clivage du radical introduit en position -4 du dérivé hydrochrysénique) une telle régression de cycle n'a pu être mise en évidence dans le 2ème cas qui conduit au diméthyl -9,10 phénanthrène.

La discussion de ces résultats fait l'objet de la troisième partie dans laquelle nous présentons les arguments en faveur du mécanisme réactionnel proposé.

En particulier nous montrerons que la migration se produit au cours de la déshydrogénation et non à la faveur des conditions de la réaction de Clemmensen. Ceci plaide pour un

mécanisme radicalaire et non hétérolytique.

Enfin dans une quatrième et dernière partie, nous présentons en marge de cette étude, une série de résultats exploitables à des fins d'identification, et relatifs aux spectres de RMN de toute une série de dérivés benzéniques polysubstitués par des groupements divers. Ces dérivés ont été préparés comme matières premières au cours de synthèses soit décrites dans ce travail soit abandonnées pour les raisons précédemment exposé Leurs spectres de RMN présentent néanmoins un intérêt dans la mesure où ils permettent de définir des positions de substitution.

==========

========

Note sur la présentation adoptée pour ce travail.

Les résultats obtenus font l'objet de Mémoires actuellement sous presse au Bulletin de la Société Chimique de France. Ils constituent les chapitres de notre exposé.

BIBLIOGRAPHIE

(1) D. A. PEAK et ROBINSON, J. Chem. Soc., 1936, p. 759

(2) D. CAGNIANT, Thèse STRASBOURG 1963

Ière Partie

Synthèse et déshydrogénation des alcoyl -4 diméthyl-5,5 décahydro chrysènes, du diméthyl-7,7 décahydro benzo [a] chrysène, du diméthyl -4,4 décahydro phénanthro [2,1 - b] thiophène du tétraméthyl -1,3,4,4 décahydro phénanthro [2,1 - c] thiophène.

SECTION B

Hydrocarbures aryl aliphatiques - VI*-

Synthèses de cétones α , α diméthylées en série chrysénique, benzo [a] chrysénique, phénanthro [2,1 - b] et [2,1 - c] thiophéniques décahydrogénées ; une nouvelle voie d'accès à l'isopropyl -11 11H benzo [a] fluorène et à ses dérivés.

par Alfred REISSE**, Denise CAGNIANT et Paul CAGNIANT

Université de STRASBOURG

Collège Scientifique Universitaire, Ile du Saulcy, METZ (Moselle)

Manuscrit reçu le 1968

Les auteurs décrivent la synthèse de cétones α , α diméthylées en série polycyclique semiaromatique selon la méthode de Peak et Robinson qu'ils appliquent à la condensation de l'isobutyryl cyclohexène avec diverses cétones semiaromatiques. Cette étude représente la première étape d'un processus synthétique susceptible de conduire aux dérivés de l'isopropyl 11 11H benzo [a] fluorène. Les étapes ultérieures (réduction de Clemmensen et deshydrogénation) font l'objet de la partie VII de cette série de recherches.

Partie V* Bull. Soc. Chim. 1968 p. 3349

** Ce travail constitue une partie de la Thèse d'Ingénieur Docteur de Monsieur Alfred REISSE, à soutenir prochainement.

L'un de nous (1) a montré les possibilités d'application de la méthode de Peak et Robinson (2) [condensation d'α tétralones, substituées ou non, avec les acyl -1 cyclohexene -1 sous l'influence de l'amidure de sodium] à la synthèse de dérivés chrysèniques polyméthylés.

Dans le cas particulier de la condensation de l'α tétralone 1a avec l'isobutyryl cyclohexène -1 (réactif A), selon le schéma réactionnel du Tableau I, on accède (1) à la cétone 2a (isobutyryl -2' cyclohexyl -1') -2 tétralone -1, de structure "ouverte". Par traitement acéto-chlorhydrique on a transformation, par réaction d'aldolisation et déshydratation, en cétone 3a, oxo -6 diméthyl -5,5 décahydro -5,6, 6a 7, 8,9,10,10a,11,12 chrysène, de structure fermée. Cette même réaction se produit vraisemblablement dans les conditions de la réduction de Clemmensen de la cétone 2a et précède la réduction des groupements carbonyles : aucun dérivé du phényl -2 naphtalène n'a en effet été identifié par la suite. Par deshydrogénation sur charbon palladié du carbure réduit 4a on obtient de façon univoque l'isopropyl -11 11H benzo (a) fluorène 5a (aucune trace de dérivé chrysénique n'a été mise en évidence).

De façon à examiner la généralité de cette réaction et à en préciser le mécanisme, nous avons appliqué le même processus réactionnel à la condensation de A avec les composés cétoniques suivants :

a) α tétralones substituées

méthyl -5 tétralone -1 1b

diméthyl -5,8 tétralone -1 1c

isopropyl -8 méthyl -5 tétralone -1 1d

méthyl -5 tertiobutyl -8 tétralone -1 1e

On remarquera la progression de l'encombrement stérique apporté par le substituant introduit en -4 destiné à voir l'influence de ce facteur sur le cours de la réaction.

b) céto -4 tétrahydro -1,2,3,4 phénanthrène 1f (Tableau II)

c) oxo -4 tétrahydro -4,5,6,7 benzo (b) thiophène 1 g, diméthyl -1,3 et méthyl -1 tertiobutyl -3 oxo -4 tétrahydro -4,5,6,7 benzo (c) thiophènes 1 h et 1 i (Tableau II).

TABLEAU I

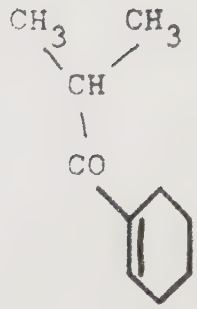
Série a R = R' = H

b R = H R' = CH_3

c R = R' = CH_3

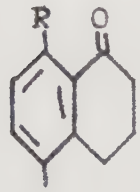
d R = $CH(CH_3)_2$ R' = CH_3

e R = $t\text{-}C_4H_9$ R' = CH_3



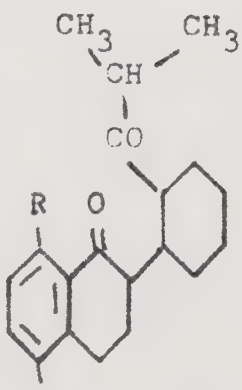
A

Etape 1 : réaction de condensation*



1

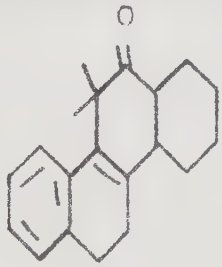
+ A $\xrightarrow[\Delta \quad 24\ h]{NaNH_2 \ / \ Ether}$



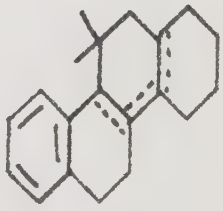
2

Etape 2 : cyclisation, déshydratation* et réduction

2a Clemmensen $\xrightarrow[\Delta \geqslant 4 \text{ jours}]{Zn/CH_3COOH/HCl}$



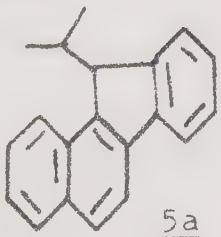
3a



4a

Etape 3 : déshydrogénation

4a $\xrightarrow[C/Pd]{\Delta \ 320°, \ 1h}$

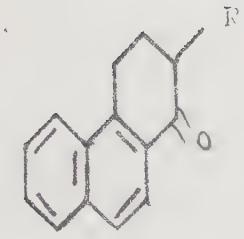


5a

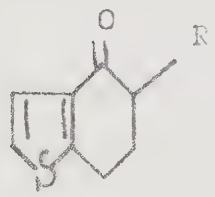
* Pour le mécanisme se reporter à (1)

TABLEAU II

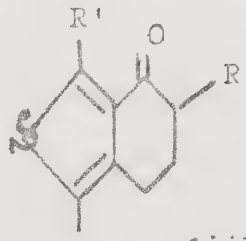
Y =



1 f R = H
2 f R = Y



1 g R = H
2 g R = Y



1 h R = H CH_3
R' = CH_3
2 h R = Y
R' = CH_3

1i R = H R'

2i R = Y R'

L'influence de la nature de l'acyl -1 cyclohexène -1 la structure de la cétone de condensation est très nette : avec les acétyl -1 et propionyl -1 cyclohexène -1 les cétones isolées étaient de type 3 (1). Par contre avec l'isobutyryl cyclohexène A on obtient uniquement la structure "ouverte" de type 2.

L'encombrement en -8 de la cétone de départ influe également sur le cours de la réaction. Différents traitements ont été appliqués dans le but d'obtenir la transformation 2 ⟶ 3 avant réduction de Clemmensen : action de l'acide polyphosphorique, action de la pyridine, action de la potasse alcoolique et, en particulier, traitement acéto-chlorhydrique dans les conditions appliquées avec succès à la transformation 2a ⟶ 3a (1). L'échec de ces tentatives montre la difficulté de cette transformation dans le cas des tétralones substituées en -8. Elle s'effectue cependant au cours de la réaction de Clemmensen (voir partie VII), mais l'impossibilité de la provoquer en dehors de ces conditions a conduit à l'abandon des

synthèses entreprises aux dépens des séries thiophéniques g, h, i : il y a désulfuration au cours du traitement prolongé Zn/CH_3COOH/HCl et on n'obtient que des produits indéfinis.

On remarquera (Tableau VII) que les cétones 2 ont été obtenues souvent sous forme d'isomères. Dans le cas de la cétone 2a il s'agit vraisemblablement d'une transformation allotropique (1a) : suivant les essais on obtient soit des cristaux parallélipédiques F = 114,5°, soit des aiguilles fondant par projection sur le bloc chauffant à 98°, avec solidification et fusion finale à 114° ; par chauffage préalable 1 et 2 minutes à une température inférieure à 90°, la transformation s'effectue et la fusion est à nouveau à 114°. Dans les deux cas le résultat analytique correspond à la cétone 2a de structure ouverte. Par traitement acéto-chlorhydrique on obtient la cétone 3a de structure fermée (1a, 1b). Dans d'autres cas, on isole après traitement acéto-chlorhydrique (cétones 2c et 2d) un composé cétonique isomère, de point de fusion différent, mais dont les constantes analytiques et les données spectrographiques (Tableau III) sont en faveur de la même structure "ouverte". La présence de trois carbones asymétriques dans les cétones 2 rend certainement compte de l'existence de ces isomères.

La confirmation des structures proposées est apportée par les résultats spectrographiques (Tableaux III et IV) et analytiques (Tableau VIa et VIb) : en RMN le groupement isopropyle donne lieu selon les isomères soit à un doublet (intégration : 6H) correspondant à deux groupements CH_3 équivalents, soit à un dou-

blet de doublets(intégration : 3H par doublet) correspondant à deux groupements CH_3 non équivalents.

Dans tous les cas la constante de couplage J égale 7 Hz. Cette valeur de J est le meilleur critère spectrographique à notre disposition pour distinguer le groupement isopropyle (cétones 2) du groupement gem diméthyle(cétones 3) : ce dernier donne lieu (cétone 3a) à deux singulets(intégration 3H par singulet)(différence de déplacements chimiques $\Delta\nu$ = 9 Hz).

Dans le cas de la cétone 2d, à deux groupements isopropyles, la comparaison avec l'ensemble des résultats suggère l'attribution du doublet de doublets (CH_3 non équivalents) au groupement isopropyle du noyau aromatique. Ces valeurs sont conformes par ailleurs à celles signalées dans la partie expérimentale pour la cétone 1d.

On notera le déblindage de H_8 (cétone 2a), voisin du carbonyle, nettement plus accentué que dans le cas de la cétone 3a ce qui est conforme aux données de la bibliographie (6,13).

Quant au composé, F 139-140° isolé à l'état de trace à côté de 2e par chromatographie du produit brut de condensation de 1e, sa structure n'a pu être établie : le spectre UV est en faveur de la cétone 2e mais les signaux à 1,00-0,97 Hz correspondant à 6 protons ne sont plus caractéristiques d'un groupement isopropyle

L'isobutyryl cyclohexène et les différentes cétones de départ sont de préparation classique (voir partie expérimentale).

Spectres UV et IR des (isobutyryl -2' cyclohexyl -1') -2 tétralone -1 substituées 2

Composés	SPECTRES UV ET IR	
	λ_{max}^{ale} nm (log ε)*	ν CO cm^{-1} **
2a F = 114,5°	206 (4,30) 248 (4,10) 288-292 (3,21) (1a)	(1a)
3a	264 (4,13) (1a)	(1a)
2b	211 (4,31) 255 (4,08) 296 (3,37)	1704 et 1688 (CS_2)
2c F = 73°	212 (4,33) 254 (4,03) 303 (3,34)	1700 et 1675 (CS_2)
F = 130,5°	212 (4,32) 254 (4,03) 303 (3,34)	1700 1672 (KBr) 1700 et 1676 (CS_2)
2d	213 (4,31) 255 (3,97) 303 (3,31)	1703 et 1678 (CS_2)
2e F = 104-105°	déterminations qualitatives identiques sur les deux échantillons 215 255 295	1701 et 1677 (KBr)
F = 139-140°		1724 et 1676 (KBr)

* Les spectres UV des cétones 2 sont pratiquemment identiques à ceux des tétralones 1 de départ (4,5,6,15). Nettement différents des spectres correspondant à une structure 3 (ex 3a), ils constituent un bon critère d'identification des cétones 2.

** L'intensité relative des deux bandes ν CO, conjuguée et non conjuguée est **variable** selon les cas. Ce sont toujours des bandes fortes, d'intensité voisine ; nous avons souligné de deux traits la plus intense.

TABLEAU III**

Déplacements chimiques (δ ppm) des [isobutyryl -2' cyclohexyl -1'] -2 tétralone -1 substituées 2

Composés	H aromatiques	CH_3 en-5 en-8	$t-C_4H_9$	iso - C_3H_7	gem. diméthyle
2a	H_8 7,83 (m) $H_{5,6,7}$ 7,11 (m)	- -	-	un doublet : 0,95 et 1,07 J = 7 Hz	-
3a	H_8 7 (m) $H_{5,6,7}$ 6,88 (m)	- -	-	-	1,51 (s) 1,37 (s) $\Delta\nu$ = 9 Hz
2b	H_5 7,81 (m) $H_{6,7}$ 7,10 (m)	2,25 (s) -	-	un doublet 0,95 et 1,06 J=7Hz	
2c F=73°	6,87(d)-7,05(d) Jo = 8 Hz	2,21(s) 2,46(s)	-	deux doublets 1,08 et 0,97 1,05 et 0,93 J = 7 Hz	-
F=130,5°	6,87(d) 7,05(d) Jo = 8 Hz	2,18(s) 2,51(s)	-	un doublet : 1,07 et 0,95 J = 7 Hz	-
2d	$H_{6,7}$ 7,10 (s)*	2,21(s) -	-	un doublet 1,10 et 0,98 J=7Hz deux doublets 1,25 et 1,13 1,21 et 1,10 J=7Hz	-
2e F=104°	H_6 7,05(d)* H_7 7,21(d) Jo=8Hz	2,20(s) --	1,35(s)	un doublet : 1,07 et 0,95 J=7Hz	-
F=139-140°	H_6 7,11(d) H_7 7,30(d) Jo=8Hz	2,20(s) -	1,38(s)	deux signaux à 1,00 et 0,97 $\Delta\nu$ = 2 Hz	

* Pour la partie aromatique les valeurs obtenues sont pratiquement identiques à celles décrites pour les tétralones 1 de départ.

** s : singulet ; d : doublet ; m : massif.

TABLEAU IV a

Spectres UV et IR des cétones 2f, 2g, et 2h

Composés	λ_{max}^{alc} nm (log ε)	ν_{CO} cm^{-1}
2f	(248) 252 275 - 286 - 297 335 346 (4,68) (4,77) (3,94)(4,06)(3,94) (3,35)(3,37)	1700 et 1672 (CS_2)
2g	220 252 280 (4,06) (4,02) (3,37)	1700 et 1675 (CS_2)
2h	220 265 (295) (4,05) (4,00) (3,35)	1720 et 1674 (CS_2)

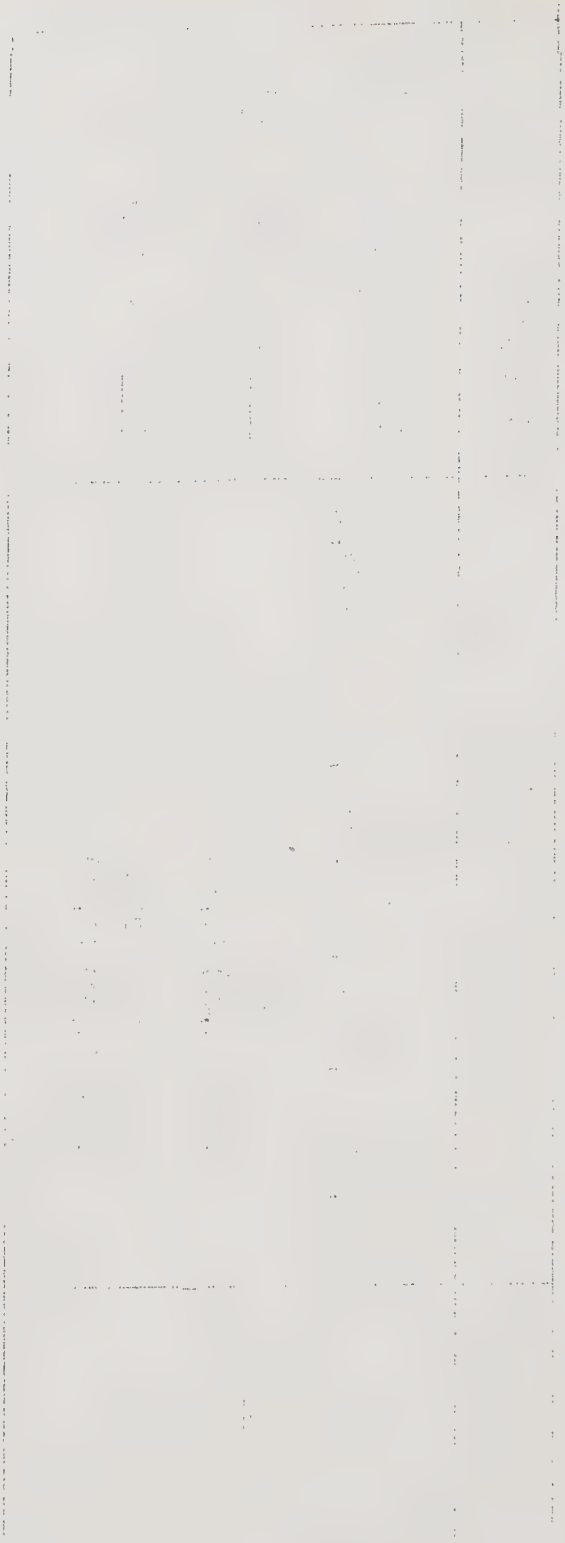


TABLEAU IV b

Déplacements chimiques (δ ppm) des cétones 2f, 2g, et 2h

Composés	H aromatiques	CH_3	iso $C_3 H_7$
2f	Cf oxo -1 tétrahydro -1,2,3,4 phénanthrène (13,14 n° 308)	-	deux doublets 1,06 et 0,95 0,98 et 0,87 J = 7 Hz
2g	H_2 6,95 (d) H_3 7,28 (d) J = 5 Hz (Cf cétone 1g (6))	-	un doublet 1,06 et 0,95 J = 7 Hz
2h	—	en-3 en-1 2,66 2,26	un doublet 1,08 et 0,97 J = 7 Hz

PARTIE EXPERIMENTALE

Les températures de fusion et d'ébullition ne sont pas corrigées. Les points de fusion sont déterminés au moyen de la platine chauffante de Kofler (loupe binoculaire). Les points de fusion instantanée sont déterminés sur banc chauffant Kofler.

Détermination des spectres :

Spectres Ultraviolets : sur appareil Beckmann DB en solution dans l'éthanol à 95 %
Spectres Infrarouges : sur appareil Beckman IR 5A en solution dans le CS_2
Spectres de RMN :(déterminés dans le Service du Professeur OURISSON - ENSCS - STRASBOURG) concentration $\sim$ 0,5 mole $^{o}/_{oo}$ sur appareil Varian A 60, en solution dans CCl_4 avec le TMS comme référence interne.

Abréviations utilisées dans les tableaux :
a : éthanol, e : éther de pétrole
DNPh : dinitro -2,4 phénylhydrazone.

I - Préparation des Matières Premières

1°) isobutyryl cyclohexène A

Nous l'avons préparé selon les conditions déjà décrites (1a), par action du chlorure d'isobutyryle sur le cyclohexène, en présence de $SnCl_4$ (rendements 35 %)

Nous n'avons obtenu aucun résultat par utilisation de $HClO_4$ comme catalyseur dans les conditions décrites pour la condensation de l'anhydride acétique avec le thiophène (3).

2°) composés cétoniques 1 de départ

Nous avons publié tout récemment la synthèse des cétones 1b, 1e et 1i (4,5). Celles des cétones 1g et 1h, dont les propriétés spectrographiques ont été décrites (6), fait l'objet d'une autre série de recherches (7).

- la diméthyl -5,8 tétralone -1 1c est bien connue (8,9) et a été préparéeselon ces auteurs :

cristaux incolores, F 52° (a) /(8) 53°, (9) 52°/

DNPh : cristaux orangés F inst : 256° (a) /(9) F inst 257°/.

Le point de fusion des auteurs anglais (8) est donc erroné.

ν C = O 1675 cm^{-1} γ C - H 812 cm^{-1}

- l'isopropyl -8 méthyl-5 tétralone -1 1d est obtenue selon RAPSON et Coll. (10) : huile incolore, $Eb_{0,5}$ = 114-115°, /Eb_6 = 140-145° (10)/ $n_D^{20°}$ 1,5543, ne cristallise pas.

Analyse : $C_{14}H_{18}O$ (202,28) % Calc. C 83,12 H 8,97

Tr. 82,93 9,04

DNPh : cristaux oranges F = 185° (a)

Analyse : $C_{20}H_{22}O_4N_4$ (382,41) % Calc. C 62,81 H 5,80

Tr. 62,20 5,64

ν C = O 1675 cm^{-1} γ C - H 823 cm^{-1}

λ_{max}^{alc} = 215 nm(log ε 4,39), 256 nm (log ε 4,07), 303 nm (log ε 3,37)

H Aromatiques : 1 singulet à 7,13 ppm (2 protons)

CH_3 : 2,21 ppm

$CH\begin{matrix}\nearrow CH_3\\ \searrow CH_3\end{matrix}$: 1 doublet 1,12 ppm - 1,23 ppm (J = 7 Hz)

- l'oxo -4 tétrahydro -1,2,3,4 phénanthrène 1f

a été préparé selon HAWORTH (11)

II - Condensations avec l'isobutyryl cyclohexène A

Mode opératoire général

Nous avons opéré dans les conditions décrites par D. CAGNIANT (1a) par sodation directe du mélange équimoléculaire de A (0,1 mole) et de la cétone considérée (0,1 mole), dans l'ether anhydre (~ 150 ml) par l'amidure de sodium (excès de 20 % environ). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation 24 heures à t° ordinaire puis porté au reflux 4 heures. Ce temps est de 24 heures dans le cas des cétones fortement encombrées. Après refroidissement on acidifie avec précaution par l'acide acétique à 10 % et on neutralise par $NaHCO_3$.

Le traitement final est variable selon les cas :

- traitement T_1 : le produit se dépose déjà de la solution éthérée et est purifié après essorage. La solution éthérée est taitée comme suit.

- traitement T_2 : rien ne cristallise de l'éther qui est chassé. Le résidu est distillé ; on isole en tête un mélange des produits de départ puis la fraction cétonique. Cette dernière cristallise d'elle même ou par trituration avec l'éther de pétrole.

Dans d'autres essais (T_3) le résidu est directement chromatographié sur colonne d'alumine sans distillation.

Ce mode d'obtention T_1, T_2 ou T_3 est précisé dans les Tableaux VI et VII récapitulatifs de toutes les constantes physiques et données analytiques des composés 2.

-Traitement acétochlorhydrique des cétones 2 : l'échantillon de cétone est chauffé à reflux 5 jours dans un mélange de 50 ml d'acide acétique, 50 ml d'acide chlorhydrique concentré et 10 ml d'alcool. Au cours de cette période on ajoute journellement 10 ml d'acide chlorhydrique concentré au mélange réactionnel. Dans le cas de la cétone 3a le produit cristallise par refroidissement. Dans les autres cas, on reprend au benzène. Après lavages et chasse du solvant, le résidu est cristallisé dans l'alcool.

Réaction avec la dinitro -2,4 phénylhydrazone

Aucune des cétones 2 ou 3 décrites n'a donné de dinitro -2,4 phénylhydrazones cristallisées.

-=-=-=-=-=-=-

Ce travail a été rendu possible grâce à une aide accordée à l'un de nous (A.R.) par les Houillères du Bassin de Lorraine. Nous remercions Monsieur YZAMBERT, Directeur du Service de Recherches et Développement des H. B. L. de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ces recherches.

Tableau VIII

Constantes physiques et données analytiques des α-tétralones substituées 2a, 2b, 2c, 2d, 2e et de la cétone 3a

Composés	Formules (M)	Eb°/mm	F° C Fi = F_{inst}	Rdt % mode d'obtention	Aspect	Analyse % C	H	O
2a	$C_{20}H_{26}O_2$ (298,41)	197/2	114,5 98 [F_i]	53 [T_2]	cristaux incolores(a) aiguilles incolores(a)	Calc 80,49 Tr 80,35 Tr 80,31	8,78 8,82 8,78	10,72 10,71 10,97
3a	$C_{20}H_{24}O$		151-153°*		longues aiguilles incolores (a)	Calc 85,66 Tr 85,68	8,63 8,63	
2b	$C_{21}H_{28}O_2$ (312,44)	-	137°	60 [T_2]	cristaux incolores(a)	Calc 80,73 Tr 81,48	9,03 9,26	
2c	$C_{22}H_{30}O_2$ (326,46)	- -	73° 130°*	60 [T_1]	microcristaux incolores (a) cristaux incolores(a)	Calc 80,93 Tr 81,17 Tr 80,82 81,11	9,26 9,47 9,29 9,52	- - -
2d	$C_{24}H_{34}O_2$ (354,51)	180/0,8 235-238/3 -	90-92 115-116*	30 [T_2]	cristaux incolores(a) cristaux incolores(a)	Calc 81,31 Tr 81,37 en quantité insuffisante pour l'analyse	9,67 9,41	9,03 9,41
2e	$C_{25}H_{36}O_2$	-	105-106	30 [T_3]	paillettes incolores (a)	Calc 81,47 Tr 81,19	9,85 9,91	8,68 8,56
	(368,54)	-	139-140	[T_3]	cristaux incolores(a)	en quantité insuffisante pour l'analyse		

* Isolé après essai de transformation 2 → 3 par traitement acétochlorhydrique

TABLEAU VI

Constants physiques et données analytiques des cétones 2 f, 2 g, 2 h et 2 i.

COMPOSES	FORMULES	Eb°/mm	F°c	Rdt % mode d'obtention	Aspect	Analyse	C	H	S
2 f	$C_{24}C_{26}O_2$ (346,46)	230-250/3	156-156,5	30 T_2+T_3	Paillettes incolores (a)	Calc	83,20	7,56	
						Tr	82,41	7,70	
2 g	$C_{18}H_{24}O_2S$ (304,44)	175-185/5	105	40 T_2+T_3	Cristaux incolores (a)	Calc	71,02	7,95	
						Tr	71,08	8,02	
2 h	$C_{20}H_{28}O_2S$ (332,49)	200-220/6-7	111-112	30 T_2	Cristaux incolores (a)	Calc	72,26	8,49	9,63
						Tr	72,48	8,54	9,90
2 i	$C_{24}H_{34}O_2S$ (386,51)	180-200/3	160	20 T_2+T_3	Cristaux incolores (a)	Calc	74,57	8,87	8,23
						Tr	73,66	9,15	8,25

BIBLIOGRAPHIE

(1a) D. CAGNIANT, Thèse Doctoratès Sciences STRASBOURG 1963

(1b) D. CAGNIANT, C. R. Acad. Sciences, 1963, 256, p. 4674

(1c) D. CAGNIANT, C. R. Acad. Sciences, 1963, 256, p. 5590

(2) D. A. PEAK et R. ROBINSON, J. Chem. Soc., 1936, p. 759

(3) M. SY et B. MALLERAY, Bull. Soc. Chim., 1963, p. 1276

(4) P. CAGNIANT, A. REISSE et D. CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., 1968 sous presse

(5) P. CAGNIANT, A. REISSE et D. CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., 1968 sous presse

(6) D. CAGNIANT, P. CAGNIANT et G. MERLE, Bull. Soc. Chim., 1968, p. 38

(7) G. MERLE, Thèse d'Université en préparation

(8) E. DE BARRY BARNETT et F. G. SANDERS, J. Chem. Soc., 1933, p. 434

(9) R. LEGROS et P. CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., 1961, p. 1627

(10) N. S. RAPSON et W. F. SHORT, J. Chem. Soc., 1933, p. 128

(11) R. D. HAWORTH, J. Chem. Soc., 1932, p. 1125

(12) P. CAGNIANT et D. CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., 1958, p. 1448

(13) R. H. MARTIN, N. D. DEFAY et F. GEERTS-EVRARD, Tetrahedron, 1964, 20, 1505

(14) High resolution NMR spectra catalog Varian.

(15) G. D. HEDDEN et W. G. BROWN, J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 3520.

SECTION B

Hydrocarbures aryl aliphatiques - VII* - Déshydrogénation de composés décahydrochrysèniques -5,5 diméthylés : une nouvelle voie d'accès à l'isopropyl 11 11H benzo [a] fluorène et à ses dérivés.

par Alfred REISSE**, Denise CAGNIANT et Paul CAGNIANT

Université de STRASBOURG

Collège Scientifique Universitaire, Ile du Saulcy, METZ (Moselle)

Manuscrit reçu le 1968

La réduction selon Clemmensen des [isobutyryl -2' cyclohexyl-1'] -2 tétralone-1 substituées décrites dans la partie VI de cette série conduit aux diméthyl -5,5 décahydrochrysènes attendus. La déshydrogénation par le charbon palladié se fait avec réarrangement en dérivés de l'isopropyl -11 11H benzo (a) fluorène.

Nous avons décrit dans le précédent Mémoire (1) la synthèse des dicétones 2 par condensation de l'isobutyryl cyclohexène avec toute une série de composés cétoniques 1 [α-tétralones substituées, certaines de leurs isostères thiophéniques et oxo -1 tétrahydro -1,2,3,4 phénanthrène].

---

* Partie VI Bull. Soc. Chim. sous presse

** Ce travail constitue une partie de la Thèse d'Ingénieur Docteur de Monsieur Alfred REISSE, à soutenir prochainement.

Nous indiquons ici les résultats de la réduction des composés 2 et de la déshydrogénation des produits réduits.

La réduction dans les conditions normales de la réaction de Clemmensen est pénible et on note la persistance de la bande ν CO même après un chauffage de 8 jours (cf 2).

Malgré les améliorations apportées par les modifications utilisées selon (2,3), et l'augmentation de la durée de chauffage, il est pratiquement impossible d'obtenir une réduction complète.

Par ailleurs l'utilisation de la méthode de réduction de Wolff-Kishner est exclue : la condensation avec l'isobutyryl cyclohéxène conduit exclusivement à des cétones de structure 2 et la transformation préalable indispensable 2 → 3 ne se fait que dans les conditions de la réduction de Clemmensen (1,2).

Tous les essais effectués en série thiophénique ont échoué par suite de désulfuration intervenant au cours de la réduction.

Tableau I

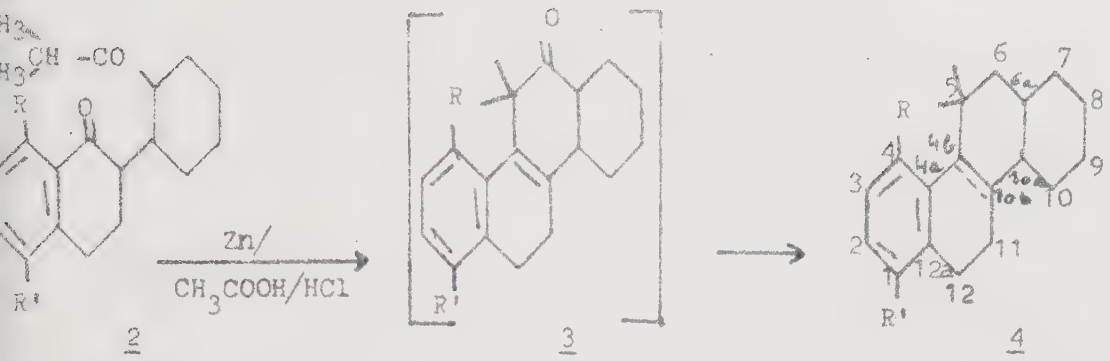
a $R = R' = H$

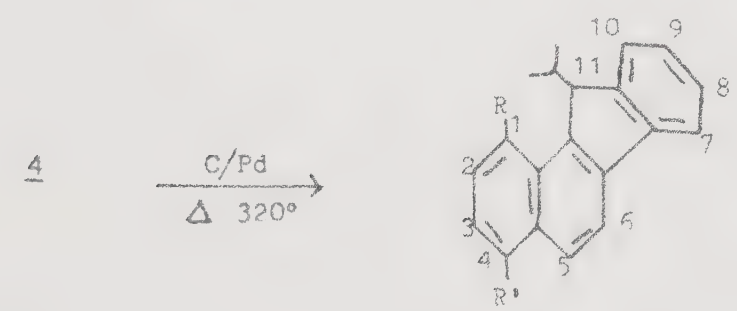
b $R = H \quad R' = CH_3$

c $R = R' = CH_3$

d $R = {}_{iso-}C_3H_7 \quad R' = CH_3$

e $R = {}_{t-}C_4H_9 \quad R' = CH_3$





4a ⟶ 5a

4b, 4d, 4e ⟶ 5b

4c ⟶ 5c

La déshydrogénation sur C/Pd conduit dans tous les cas à un dérivé de l'isopropyl-11 11H benzo (a) fluorène 5a, hydrocarbure déjà obtenu dans ces conditions à partir de la cétone 2a par l'un de nous (2).

Dans les cas d'encombrement stérique prononcé en position -4 du dérivé décahydrochrysénique 4 la déshydrogénation s'accompagne du clivage total du substituant introduit en -4 (iso $-C_3H_7$ 4d, $t-C_4H_9$ 4e) : l'hydrocarbure polycyclique

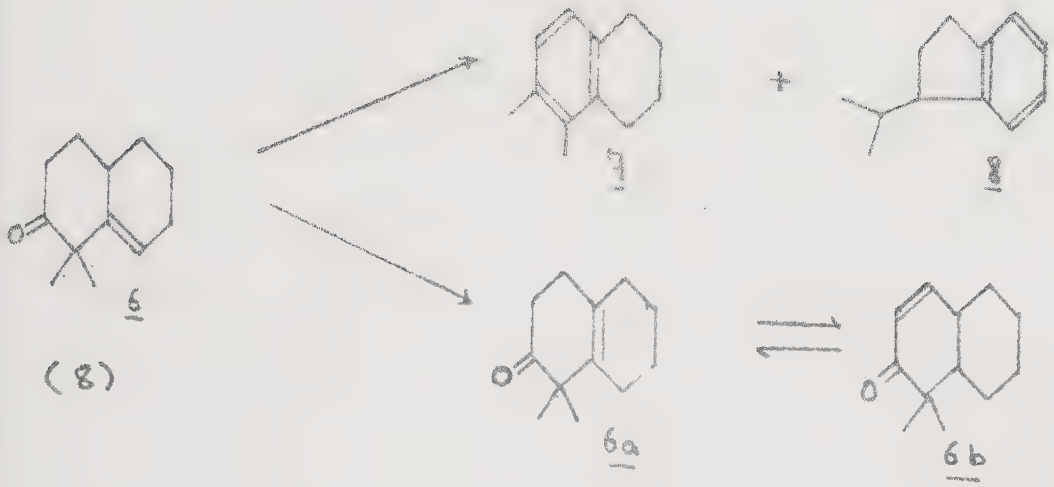
obtenu est le méthyl -4 isopropyl -11 11H benzo (a) fluorène, identique à l'échantillon résultant de la déshydrogénation de 5.

Il est à noter qu'aucun dérivé chrysénique n'a été identifié dans les produits de la déshydrogénation. De façon à préciser le mécanisme de cette réaction de régression de cycle, caractéristique de la série envisagée, il était de la plus haute importance de rechercher à quel stade elle se produisait : si la transposition a lieu à la faveur des conditions de la réduction de Clemmensen, il s'agit d'un mécanisme hétérolytique ; dans le cas contraire, il faut envisager un mécanisme radicalaire ayant lieu au cours de la déshydrogénation.

Les exemples de transposition en milieu acide de cétones β,γ éthyléniques sont nombreux (4 - 10), notamment dans la série des stéroïdes. Nous citerons en particulier l'étude des cétones cycliques β,γ éthyléniques α , α disubstituées par F. LEDERER et OURISSON (4, 5) et plus récemment celle de la transposition de la Δ^{8} diméthyl -1,1 octalone -2 6 par BEY et OURISSON (8).

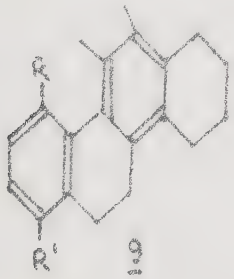
Selon le caractère nucléophile du milieu envisagé la cétone 6 peut conduire à la diméthyl -5,6 tétraline 7 accompagnée ou non d'isopropyl -1 indane 8.

Cette aromatisation est précédée d'une isomérisation de la cétone 6 en cétones 6a et 6b par migration de la double liaison et elle s'effectue aux dépens de l'isomère 6a par protonation sur le carbonyle.

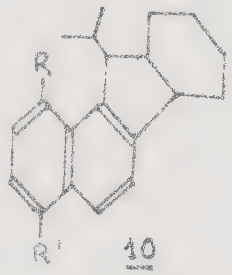


C'est ainsi que par traitement 72 heures à 130° en milieu acétobromhydrique on obtient 93 % de 7 et 6 % de 8.

Les cétones 3 (Ex : 3a) étant de structure analogue à la cétone 6a, on pourrait envisager la formation, en milieu acéto-chlorhydrique des composés de type 9 et 10 :



9



10

Ces derniers seraient donc les précurseurs des composés 5 obtenus après déshydrogénation.

Nous pouvons rejeter l'éventualité d'une telle transposition dans le cas des cétones 3, dans les conditions utilisées, pour les raisons suivantes :

1°) au cours des essais de transformation des cétones 2 en cétones 3 en milieu acéto-chlorhydrique nous n'avons constaté aucune réaction de transposition.

2°) Après réduction de Clemmensen, les hydrocarbures réduits sont purifiés par distillation puis chromatographiés sur colonne d'alumine. L'ensemble de leurs propriétés spectrographiques est en accord avec la structure 4 proposée : les spectres UV sont voisins de celui d'un dihydro -1,2 naphtalène [λ_{max}^{hexane} 262 nm, log ε 4,0] [(11) n° 29]

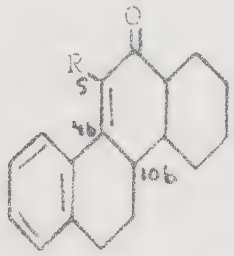
	λ_{max}^{alc} nm	log ε
4a	: 274	3,64
4b	: 270	3,67
4c	: 275	qualitatif
4d	: 260	3,70
4e	: 255	qualitatif

La structure naphtalénique 10 est donc absolument exclue. Les spectres de RMN, très complexes dans la région 1 à 3 ppm, permettent cependant de confirmer l'absence de groupement isopropyle (excepté évidemment dans le cas de 4d) et celle des deux groupement méthyles (en dehors de R ou R') caractéristiques d'une structure 9.

Quant aux spectres IR, ils permettent de suivre l'évolution de la transformation 2 ⟶ 3 et de la réduction en fonction du temps de chauffage. Par exemple, à partir de la cétone 2d on assiste à la disparition progressive de la bande ν C O à 1678 cm^{-1} (ν CO conjugué), avec augmentation de l'intensité

relative de la bande ν C O à 1710 cm^{-1} (ν CO non conjugué caractéristique à la fois d'une structure 2 et 3). Cette dernière ne commence à diminuer nettement d'intensité qu'au bout de 4 jours de chauffage. Aucune transposition de la double liaison en 6a - 10a n'est à envisager (absence de ν C O conjugué).

Par traitement, dans les mêmes conditions, des cétones de structure conjuguée 11 (ν C O à 1665 cm^{-1}) (2), l'évolution



11

de la réaction, suivie par spectrographie infrarouge, montre après disparition de cette bande, la persistance d'un reste cétonique de structure non conjuguée [ν C O 1715-1720 cm^{-1}]. Au cours de la réduction il y a donc transposition de la double liaison vraisemblablement de 4b - 5 en 4b - 10 b.

En conclusion, la déshydrogération porte donc sur un substrat de structure 4, et la transposition se fait bien au cours de la déshydrogénation par le charbon palladié à 320°.

La structure benzo (a) fluorénique attribuée aux hydrocarbures 5 est conforme aux données analytiques et spectrographiques:

- les spectres UV (planche 1) sont très voisins de celui du méthyl-11 11H benzo /a/ fluorène ((11) n° 416)

Tableau II

λ_{max}^{alc} nm (log ε) des hydrocarbures 5

5a	256 266 (4,74) (4,94)	(286) 296 307 318 (4,05) (4,18) (4,17) (4,05	332 346 (3,36) (3,05)
5b	259 269 (4,71) (4,91)	286 296 310 320 (4,09) (4,19) (4,10) (3,97)	332 (340) 349 (3,39) (3,10) (3,32)
5c	262 271 (4,69) (4,85)	287 296 313 320 326 (4,06) (4,13) (4,03) (3,95) (3,92)	334 352 (3,64) (3,53)

On relève dans les spectres IR (Tableau III) les bandes caractéristiques de la substitution des différents noyaux benzéniques constitutifs de la molécule.

Tableau III

(Bandes relevées entre 900-650 cm^{-1})
(pastille KBr)

	tétrasubstitution -1,2,3,4	trisubstitution -1,2,3	disubstitution -1,2	autres bandes
5a	825	-	754 - 736	(873) 863 845, 789
5b	820	778	745	(790) (735)
5c	833 - 823 - 813		752 - 738	

- les attributions proposées pour les spectres de RMN sont rassemblées dans le Tableau IV. Nous présentons également le schéma de la partie non aromatique des spectres (planche 2)

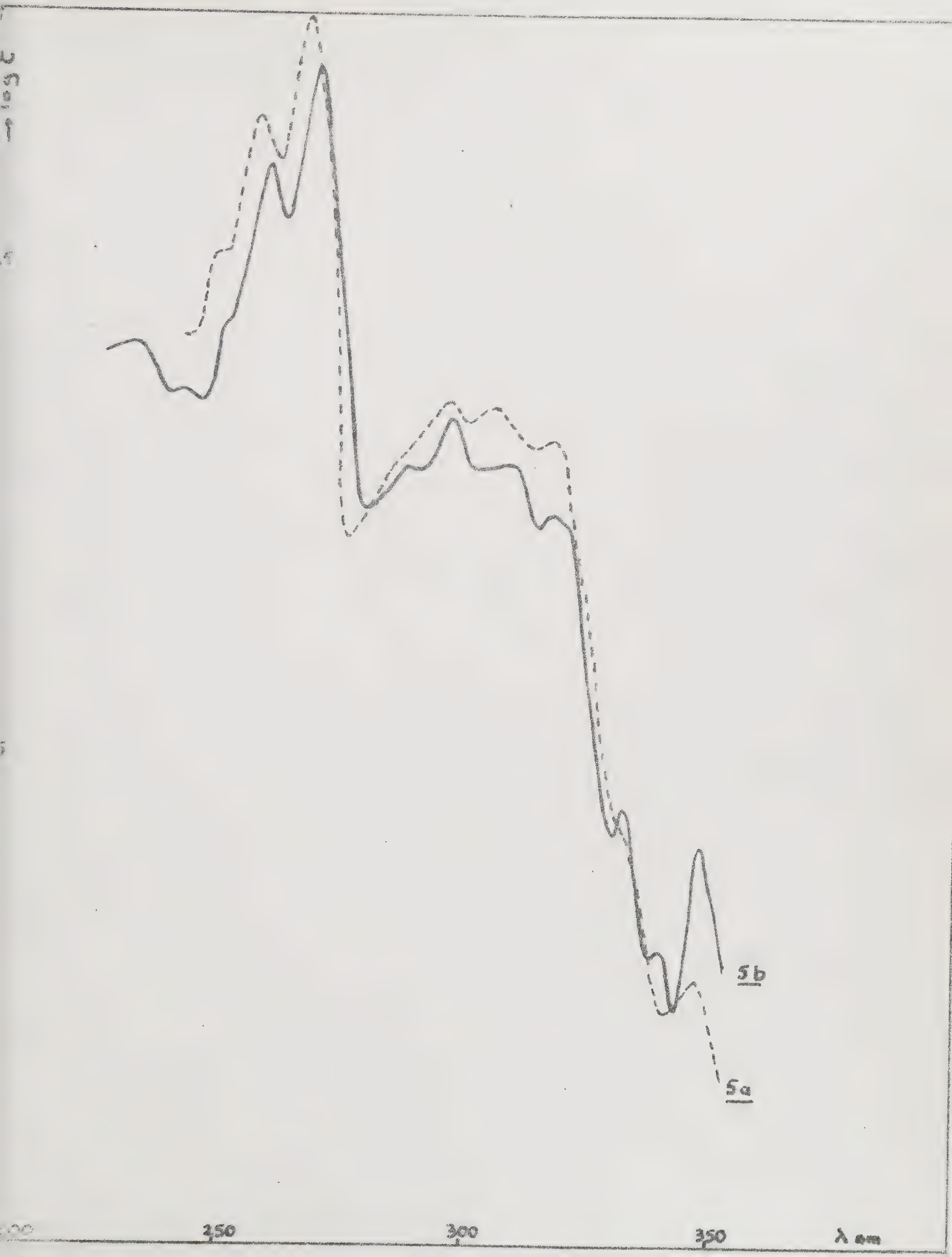
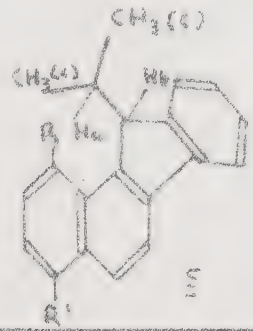

5b
5a
250
300
350
λ nm

Tableau IV*

Déplacements chimiques des protons dans les hydrocarbures 5 (δ ppm)



osés vant)	H aromatiques	CH_3 -1 / -4	Ha	Hb	$C\langle^{CH_3\ (c)}_{CH_3\ (c)}$
a Cl_3)	(m) 7,2 à 8,2 ppm (10 H) dont 1 singulet : $H_{5,6}$: 7,86	- -	2,88 (m) (1H)	4,10-4,35 (d) (1H) J = 3,5Hz	1,53 - 1,41(d) (3H) 0,13 - 0,01(d) (3H) J = 7 Hz
b $_4$)	(m) 7,2 à 8,2 ppm (9H) dont 1 système AB $H_{5,6}$ 7,78 (d) 7,93 (d) J_{ortho} = 8 Hz	- 2,70(s) (3H)	(m)se superpose au CH_2 en 4	4,31-4,26 (d) (1H) J = 3Hz	1,51 - 1,40(d) (3H) 0,11 - 0,00(d) (3H) J = 7 Hz
c $_4$)	(m) 7,1 à 8,1 ppm (8H) dont:un système AB $H_{5,6}$ 7,68 (d) 7,83 (d) J_{ortho} = 8Hz 1 singulet (2H) $H_{2,3}$: 7,03	2,86(s) 2,75(s) (3H) (3H)	(m)se superpose aux CH_2 en 1 et 4	4,70-4,66 (d) (1H) J = 2Hz	1,40 - 1,28(d) (3H) à droite du TMS** +0,17 + 0,28(d)(3H) J = 7 Hz

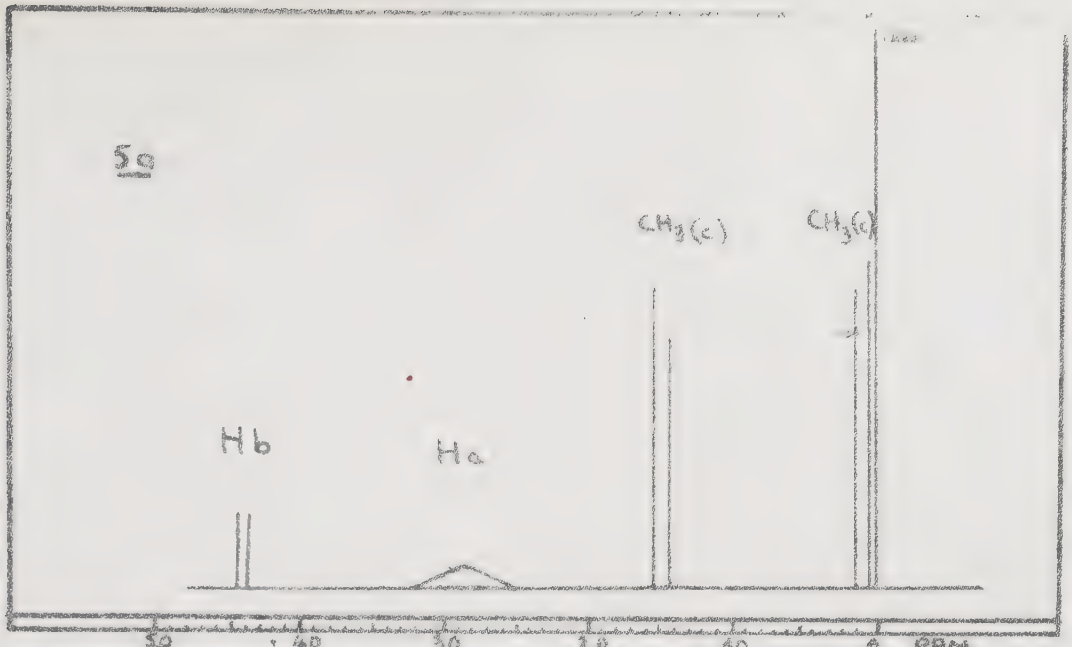
* s : singulet d : doublet m : massif

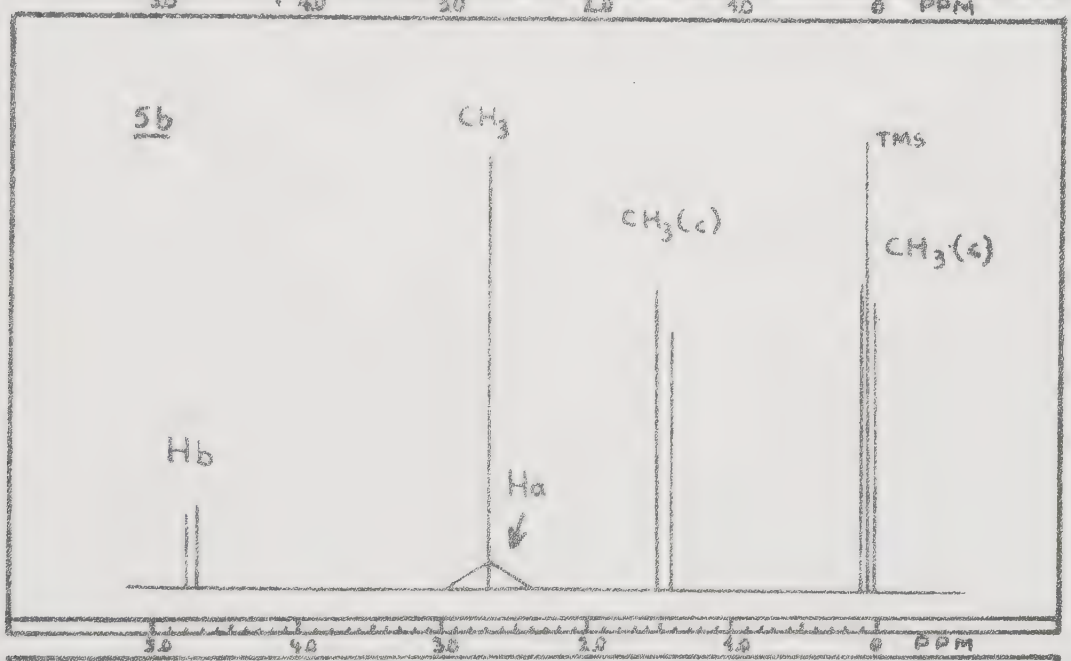
** A l'exception de ce doublet, les déplacements chimiques sont tous négatifs, et le signe - est sous entendu.

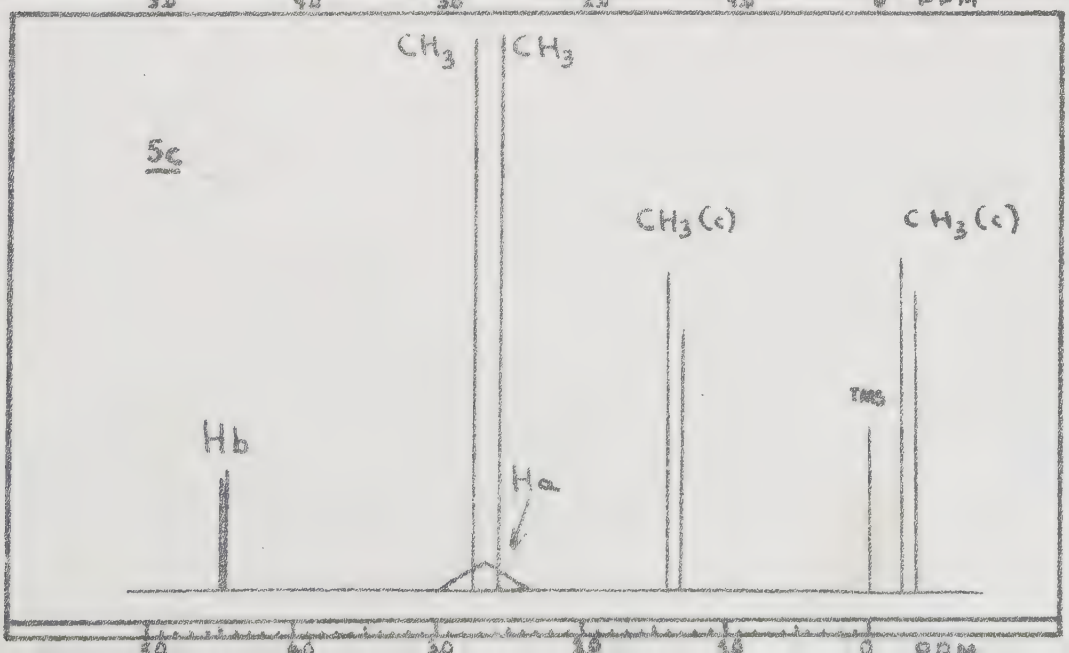
Les spectres, points de fusion et résultats analytiques des échantillons obtenus par déshydrogénation de 4b, 4d et 4e sont identiques ce qui établi de façon indiscutable le clivage des substituants en position -4.

On remarquera (planche 2) le blindage exceptionnel de l'un des méthyles du groupement isopropyl :

Planche 2


5a
CH3(c)
CH3(c)
Hb
Ha
3.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
PPM


5b
CH3
TMS
CH3(c)
CH3(c)
Hb
Ha
3.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
PPM


5c
CH3
CH3
CH3(c)
CH3(c)
TMS
Hb
Ha

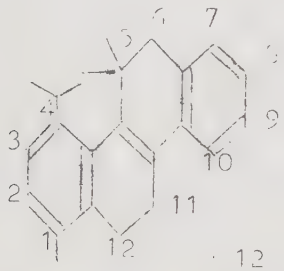
La présence du méthyl en -4 accentue cet effet de blindage d'où l'apparition du doublet correspondant à droite du TMS.

Nous n'avons malencontreusement pu étudier l'effet de substituants plus encombrants (iso - C_3H_7 , $t-C_4H_9$) en raison des phénomènes de clivage cités ci-dessus.

On retrouve ici un cas semblable au blindage classique constaté dans les polyméthyl benzènes (16). Le groupement CH_3 particulièrement blindé occupe, dans les composés 5, une position telle qu'il subit l'action diamagnétique du champ induit. Par suite de l'encombrement introduit par le substituant en -4 cette disposition favorable est encore accrue dans le cas de 5c.

L'établissement des spectres de RMN (sur 5a et 5c) à différentes températures comprises entre -60° et +150° n'a apporté aucune modification significative.

Le cours de la déshydrogénation a été suivi par spectrographie ultraviolette et chromatographie sur couche mince. Ceci a permis de mettre en évidence, à partir de 4d, et à côté de 5b un produit intermédiaire pour lequel l'ensemble des données analytiques et spectrographiques suggère la structure 12



12

isopropyl-4 triméthyl-1,5,5 tétrahydro-5,6,11,12 chrysène

Cet hydrocarbure, dont le Rf est très voisin de celui de 5b, a été isolé par chromatographie en couche mince, bidimentionnelle (absorbant : Kieselgel selon Stahl

premier solvant : éther de pétrole

deuxième solvant : cyclohexane - acétate d'éthyle 9 : 1.]

Le composé isolé (F = 170°), qui renferme encore des traces de 5b, a un spectre UV (qualitatif) comportant deux bandes d'égale intensité λ^{alc}_{max} 286 et 298 nm [cf spectre de l'octahydro -1,2,3,4,4a,9,10,10a phénanthrène ((11) n° 13)]

Par chromatographie sur colonne d'alumine, l'échantillon analytique obtenu présente en RMN les caractéristiques suivantes :

H aromatiques	H méthyléniques	CH_3 en-1	$isoC_3H_7$ en-4	CH_3 en5
$H_{2,3}$ 7,23(s) (2H)	en 6,11,12	2,68(s)	1,58-1,46(d)	1,23(s)(6H
$H_{8,9}$ 7,53(m) (2H)	2,76(s) (6H)	(3H)	(6H)J= 7Hz	
$H_{7,10}$ 8 (m) (2H)				

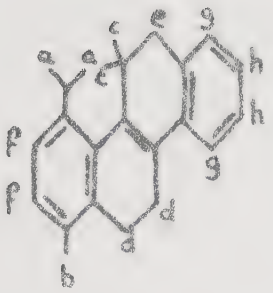
(Cf PLANCHE 3)

La construction d'un modèle moléculaire montre que dans une structure telle que 17 la coplanéité de la liaison éthylénique et des deux noyaux aromatiques ne peut être assurée ce qui explique le spectre ultraviolet.

On peut donc admettre à titre d'hypothèse de travail que la déshydrogénation passe par le stade de 12 et que c'est à partir de ce composé que se produit la réaction finale de clivage et de regression de cycle.

Les exemples de clivage et migration de radicaux sont courants dans les réactions de déshydrogénation catalytique (12).

D'après les données de la bibliographie relatives à la déshydrogénation de substrats gem-diméthylés on pouvait s'attendre à obtenir à partir des hydrocarbures 4 les dérivés chrysèniques méthylés en -5 correspondants.


a
a
c
e
g
h
h
f
f
g
d
a
b

12

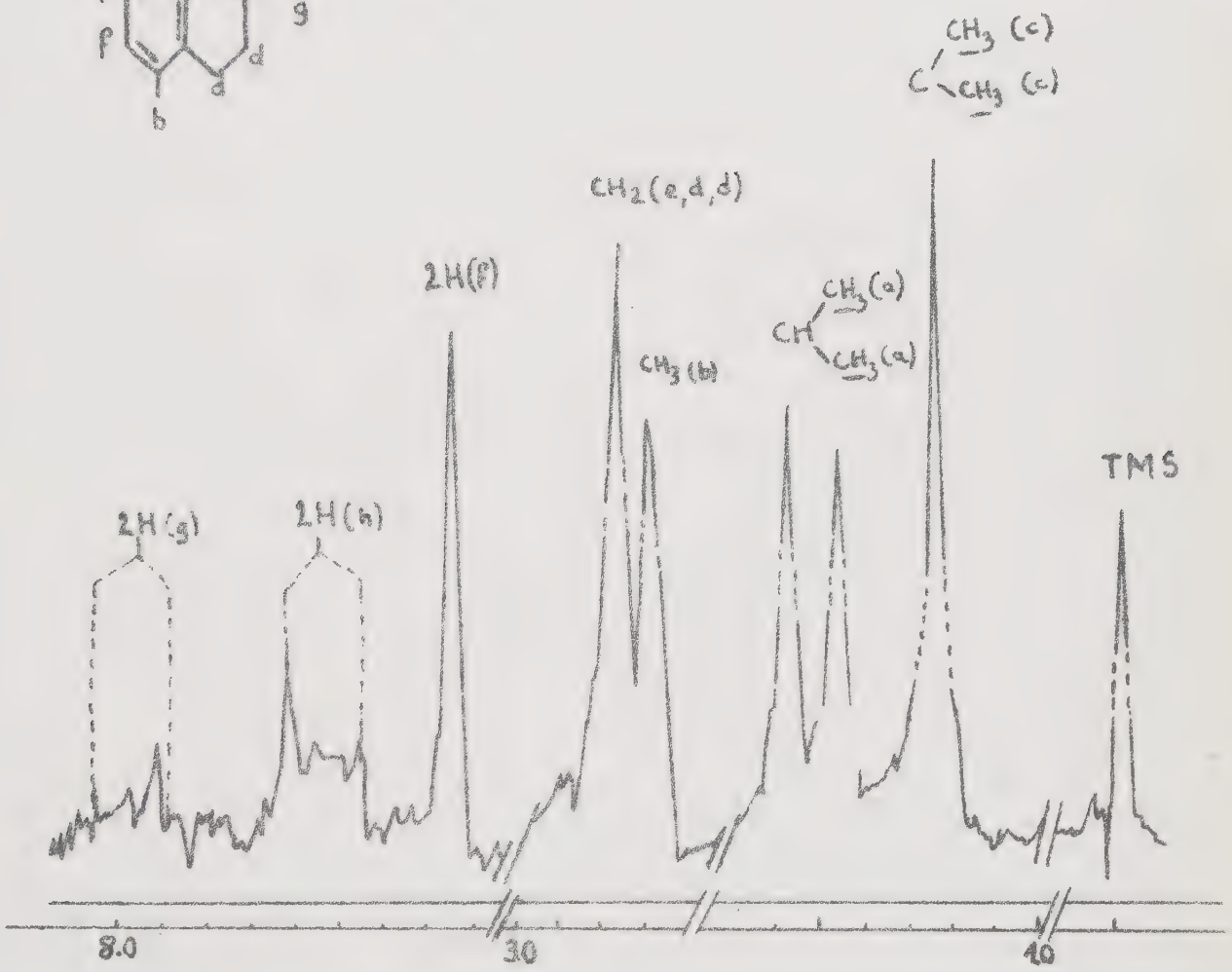

CH3 (c)
C
CH3 (c)
CH2 (a,d,d)
2H(f)
CH3(a)
CH
CH3(a)
CH3 (b)
TMS
2H(g)
2H(h)
8.0
3.0
1.0

PLANCHE 3

Ainsi la déshydrogénation (Se à 260-280°) de la triméthyl -1,1,6 tétraline donne avec 60% de rendement le diméthyl -1,6 naphtalène (13).

De même dans le but d'étudier précisément le comportement du groupement gem-diméthyle (clivage d'un méthyle ou formation d'une chaine isopropyle) la diméthyl -2,2 tétraline a été soumise à l'action du sélénium (14) : aucune réaction de déshydrogénation n'a été constatée.

Enfin le tétraméthyl -6,6,12,12 hexahydro-4b, 5,6, 10b,11,12 chrysène 13 a pu être déshydrogéné, assez difficilement il est vrai (Se, 34 heures à 315-320°), mais sans mention de réactions secondaires, en diméthyl-6,12 chrysène (15) :

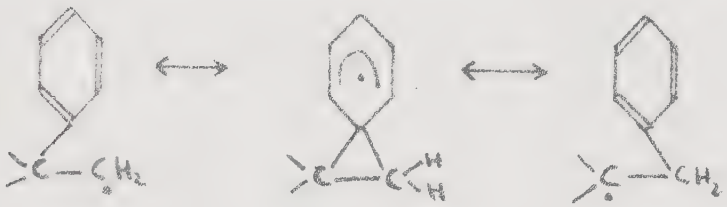
13

Indépendamment de cette réaction de clivage nous n'avons relevé aucun exemple de formation de chaine isopropylique à partir d'un substrat gem-diméthylé au cours d'une réaction de déshydrogénation.

Par contre, la transposition en solution du radical néophyle étudiée par Urry et Kharasch (17,18,19) est un exemple classique de réarrangement radicalaire :

D'autres transpositions à partir de radicaux de même type ont été étudiées (20-24) dans les mêmes conditions (formation du radical par décarbonylation des aldéhydes correspondants en présence de peroxydes). La transposition se fait toujours par migration du groupement aryle et aucun exemple de migration de radicaux alcoyles n'a pu être mis en évidence (20).

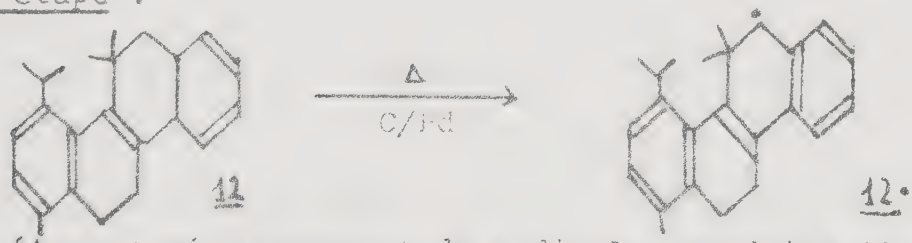
Le passage par un état de transition cyclique a été suggéré :



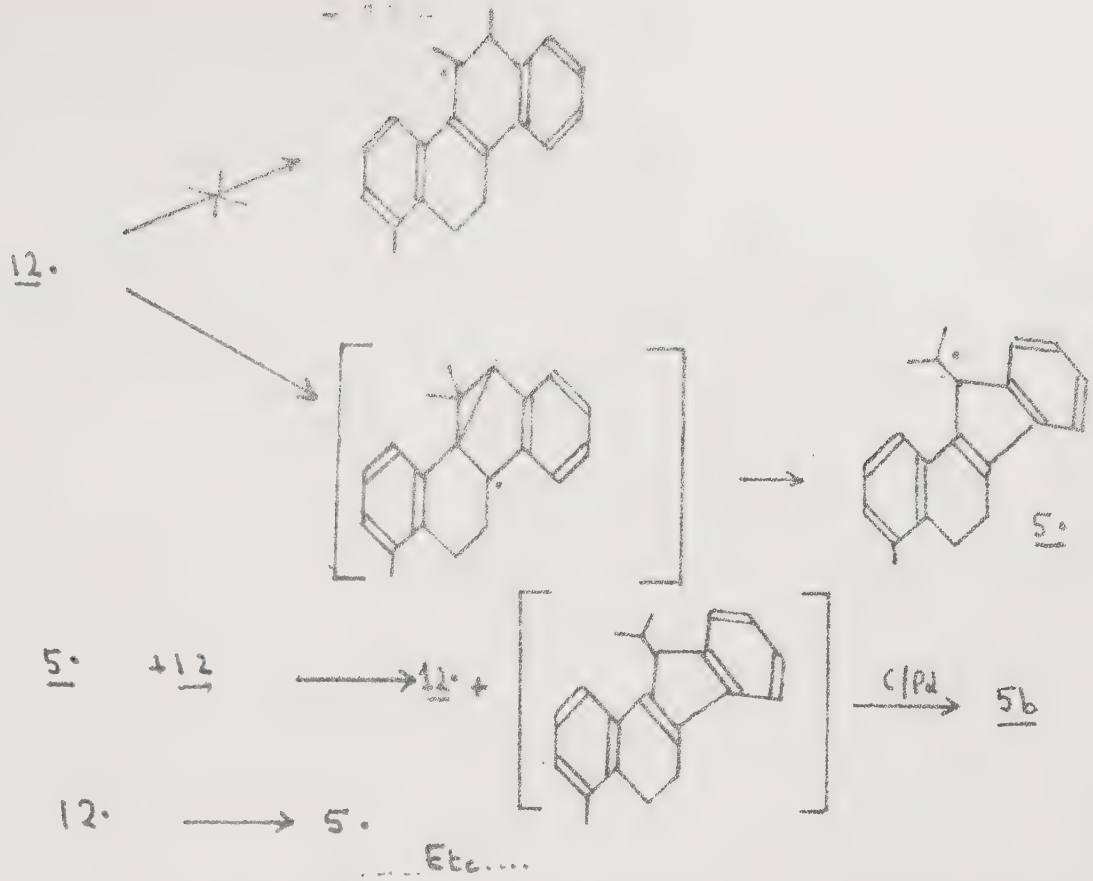
Ayant isolé le composé intermédiaire 12 on pourrait de même envisager l'hypothèse suivante :

1ère étape :

2ème étape :



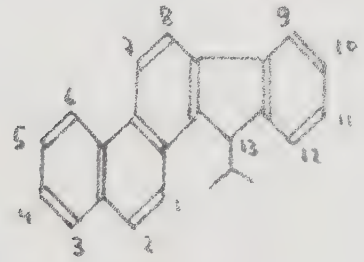
3ème étape : réarrangement du radical secondaire 12. en radical tertiaire 5. plus stable par migration du radical dihydronaphtyle (nous éliminons ici le groupement isopropyle sans toutefois être en mesure de préciser à quel stade cette réaction secondaire intervient) :



Cette hypothèse sera vérifiée par déshydrogénation de substrat de type 12 dont la synthèse est prévue par une autre voie.

Remarque :

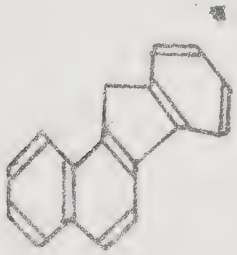
L'accès à l'isopropyl -13 13H naphto [2,1 - a] fluorène 14 à partir du produit de condensation de l'oxo -1 tétrahydrophénanthrène avec l'isobutyrylcyclohexène s'est révélé très difficile étant donné les mauvais rendements obtenus aux diverses étapes.



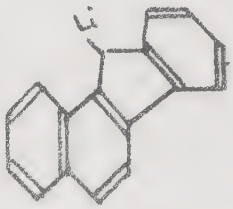
14

Néanmoins le spectre de RMN établi sur le produit cristallisé F = 218-222°, obtenu à l'état de trace et particulièrement insoluble dans les solvants usuels, serait en faveur de la structure 14 (deux doublets pour le groupement isopropyle J = 7 Hz 1,53-1,43 ppm et 0,15-0,03 ppm).

Enfin de façon à confirmer par voie chimique la sturture des composés de type 5 nous avons réalisé la synthèse de l'hydrocarbure 5a à partir du benzo (a) fluorène* selon le processus suivant :



$n\text{-}C_4H_9Li$
xylène
a) à 0°
b) Δ 48 heures



15

CH_3
CH_3 CH I

15 → 5a
xylène
a) à 0°
b) Δ 4 heures

Cet échantillon de 5a s'est révélé en tous points identique au précédent (identité des spectres, aucun abaissement du point de fusion du mélange)

---

* de Fluka A.G. BUCHS - SUISSE

PARTIE EXPERIMENTALE*

I - Préparation des composés décahydrochryséniques 4

Les composés dicétoniques 2 sont traités dans les conditions déjà décrites (2) et inspirées de celles préconisées par Bachmann (3) : pour 8 à 10 g de cétone on utilise 190 g de Zn amalgamé, 350 ml d'acide acétique, 230 ml d'acide chlorhydrique, 80 ml de toluène. On porte au reflux pendant un temps variable de 4 à 8 jours en ajoutant quotidiennement 30 ml d'acide chlorhydrique.

Après traitements usuels, les hydrocarbures sont distillés et rectifiés sur "grain" de sodium ou chromatographiés sur colonne d'alumine. Ce sont tous des liquides visqueux, légèrement colorés, avec fluorescence violette.

Les rendements sont de l'ordre de 50 à 60 %.

II - Déshydrogénation

La déshydrogénation est conduite par chauffage à 300-320° (bain métallique) en tube à essai, muni d'un réfrigérant à air et sous circulation de CO_2, du mélange de l'hydrocarbure considéré et de charbon palladié à 30 % préparé selon (25) (0,5 g de catalyseur par g de carbure).

La déshydrogénation est suivie par spectroscopie UV : une durée de chauffage minimum de une heure est nécessaire mais la prolongation au delà de ce temps n'améliore en rien le rendement qui varie de 65 % dans le cas de 4a, 4b, 4c à seulement 15 % dans le cas de 4d, 4e.

---

* Pour les conditions de détermination des constantes physiques et des mesures spectrographiques se reporter à celles, décrites antérieurement (1).

Le résidu est extrait par le benzène au Soxhlet Après évaporation du solvant on reprend le résidu huileux par l'alcool. Par refroidissement, l'hydrocarbure 5 cristallisé de la solution alcoolique (5a, 5b, 5c).

Dans le cas de la déshydrogénation de 4d et 4e, le produit ne cristallisant pas est traité sur colonne d'alumine ou par chromatographie sur plaque. On isole ainsi dans les deux cas l'hydrocarbure 5b, accompagné dans le cas de 4d du composé 12.

Les données analytiques sont rassemblées dans le Tableau V.

Ce travail a été rendu possible grâce à une aide accordée à l'un de nous (A.R.) par les Houillères du Bassin de Lorraine. Nous remercions Monsieur YZAMBERT, Directeur du Service de Recherches et Développement des H.B.L. de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ces recherches.

TABLEAU V

Composés	Formules (M)	F	Aspects	Analyse % C	H
5a	$C_{20}H_{18}$ (258,34)	105°	cristaux incolores (a)	Calc 92,98 Tr 93,11	7,02 7,07
5b	$C_{21}H_{20}$	138°	cristaux incolores (a)	Calc 92,60 Tr 92,72	7,40 7,33
5c	$C_{22}H_{22}$ (286,40)	96-97°	cristaux incolores (a)	Calc 92,26 Tr 91,77	7,74 7,79
5d	$C_{24}H_{26}$ (314,45)	137°	pas de Δ ↓ du point de fusion avec 5b	Calc 91,67 Tr 91,54	8,33 7,31
5e	$C_{25}H_{28}$ (328,47)	137°	pas de Δ ↓ du point de fusion avec 5b	—	
12	$C_{24}H_{28}$ (316,46)	170°	isolé par chromatographie sur couche mince	Calc 91,08 Tr 89,39	8,92 8,92

BIBLIOGRAPHIE

) A. REISSE, D. CAGNIANT, P.CAGNIANT, Partie VI, Bull. Soc. Chim. 1968 sous presse

) D. CAGNIANT, Thèse d'Etat, STRASBOURG 1963

) W. E. BACHMANN et W. S. STRUVE, J. Org. Chem., 1940, p. 425

) F. LEDERER, Thèse d'Etat, STRASBOURG 1963

) F. LEDERER, G. OURISSON, IUPAC LONDON Abstracts A 1963 p. 53

) P. BEY, F. LEDERER, G. OURISSON, Chem. Pharm. Bull. Japan, 1965, 13 (9), 1138

) Y. SATO, A. MIZUGUCHI, S. TAPAKA, K. TSUDA, Chem. Pharm. Bull. Japan, 1965, 13 (3), 393

) P. BEY et G. OURISSON, Bull. Soc. Chim., 1968, p. 1402

) P. BEY et G. OURISSON, Bull. Soc. Chim., 1968, p. 1411

) P. BEY et G. OURISSON, Bull. Soc. Chim., 1968, p. 2464

) R. A. FRIEDEL et M. ORCHIN, Ultraviolet spectra of Aromatic Compounds, J. C. WILGY and Sons NY 1951

) Newer Methodsof Preparative Organic Chemistry, 1948, p. 21 Interscience publishers

) G. R. CLEMO et H. G. DICKENSON, J. Chem. Soc., 1935, p. 735

) G. R. CLEMO et H. G. DICKENSON, J. Chem. Soc., 1937, p. 255

) L. GOLBERG et R. ROBINSON, J. Chem. Soc., 1941, p. 575

) J. S. WAUGH et R. W. FESSENDEN, J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, p. 846

) W. H. URRY et M. S. KHARASCH, J. Amer.Chem. Soc., 1944, 66, 1438

) W. A. PRYOR, Free Radicals, 1966 p. 267-273, Mc Graw Hill Cie NY.

) J. HINE, Physical Organic Chemistry 2ème Edition. Mc. Graw Hill 1962, p. 479

0) D. Y. CURTIN et M. J. MURWITZ, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5381

) D. Y. CURTIN et J. C. KAUER, J. Org. Chem., 1960, 25, 880

2) M. S. KARASCH, A. C. POSHKUS, A. FONO et W. WERDENBERG, J. Org. Chem., 1951, 16, 1458

3) S. WINSTEIN et F. H. SEUBOLD, J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 2916

4) J. W. WELT et B. H. PHILIP, J. org. Chem., 1960, 25, 890

5) R. P. LINSTEAD et A. F. MILLIDGE, S. L. S. THOMAS et A. L. WALPOLE, J. Chem. Soc., 1937, p. 1151

R. P. LINSTEAD et S. L. S. THOMAS, J. Chem. Soc., 1940, p. 1127.

IIème Partie

Synthèse et déshydrogénation de composés α , α diméthylés en série dodécahydrophénanthrénique.

Une nouvelle synthèse du diméthyl -9, 10 phénanthrène et du diméthyl -9, 10 octahydro - 1,2,3,4,5,6,7,8 phénanthrène.

SECTION B

Hydrocarbures arylaliphatiques - Partie VIII*

Synthèse et déshydrogénation de composés α , α diméthylés en série dodécahydrophénanthrénique : une nouvelle synthèse du diméthyl -9,10 phénanthrène et du diméthyl -9,10 octahydro -1,2,3,4,5,6,7,8 phénanthrène

par Alfred REISSE,** Denise CAGNIANT et Paul CAGNIANT

Université de STRASBOURG

Collège Scientifique Universitaire, Ile du Saulcy METZ (Moselle)

La condensation de l'isobutyryl cyclohexène avec la cyclohexanone conduit à différents composés cétoniques et hydroxylés dont la structuture est établie.

On obtient notamment le diméthyl-9,9 hydroxy -8a oxo -10 perhydrophénanthrène transformé, par traitement acétochlorhydrique en Δ 4a,10a diméthyl-9,9 oxo -10 dodécahydrophénanthrène. La déshydrogénation directe, ou après réduction, sur C/Pd de ces deux composés conduit au diméthyl -9, 10 phénanthrène.

Aucune trace d'isopropyl-9 fluorène n'a été décelée ce qui différencie nettement le comportement de cette série par rapport à celles précédemment étudiées (1,2).

---

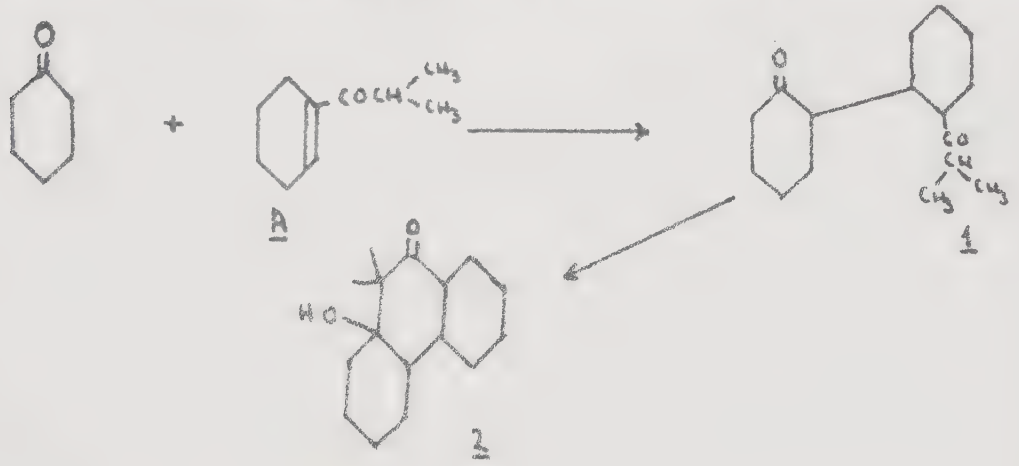
* Partie VII : voir Bull. Soc. Chim. sous presse

** Ce travail fait partie de la Thèse d'Ingénieur Docteur de Monsieur Alfred REISSE à soutenir prochainement.

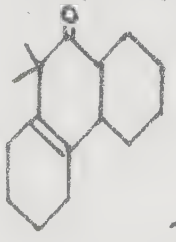
Nous avons montré récemment (1,2) que la déshydrogénation d'hydrocarbures dodécahydrochrysèniques α , α diméthylés conduisait, par suite d'une transposition, au noyau de l'isopropyl -11 11H benzo (a) fluorène.

Nous avons étendu ces recherches à certains composés hydrophénanthréniques gem-diméthylés, d'accès plus aisé, de façon à étudier leur comportement dans les mêmes conditions et les possibilités d'obtention de l'isopropyl -9 fluorène.

Selon la technique décrite pour les α -tétralones substituées (1,3), la cyclohexanone a été condensée avec l'isobutyryl cyclohexène A, sous l'action de l'amidure de sodium



	F = 95°	F = 73 - 74°
λ_{max}^{alc}	295 nm (log ε 1,64)	290 nm (log ε 1,76)
ν CO	1705 cm^{-1}	1705 cm^{-1}
ν OH	3450 cm^{-1}	3450 cm^{-1} (faible)
$C<^{CH_3}_{CH_3}$	1,12 (s) - 0,97 (s) ppm ($\Delta\nu$ = 9 Hz)	1,12 (s) - 0,97 (s) ppm 1,03 (s) - 0,92 (s) ppm 0,95 (s) - 0,83 (s) ppm
OH	1,28 ppm (?)	



Le mécanisme proposé par l'un de nous (3) pour la condensation des α - tétralones substituées avec les acyl-cyclohexènes, appliqué au cas présent, permet de prévoir les composés de structures 1, 2 et 3. Rappelons que dans le cas précis de la condensation de A et de quelques α -tétralones, seuls les composés dicétoniques de structure analogue à 1 ont pu être identifiés dans le mélange réactionnel.

A partir de la cyclohexanone, nous avons isolé (voir partie expérimentale) deux produits cristallisés :

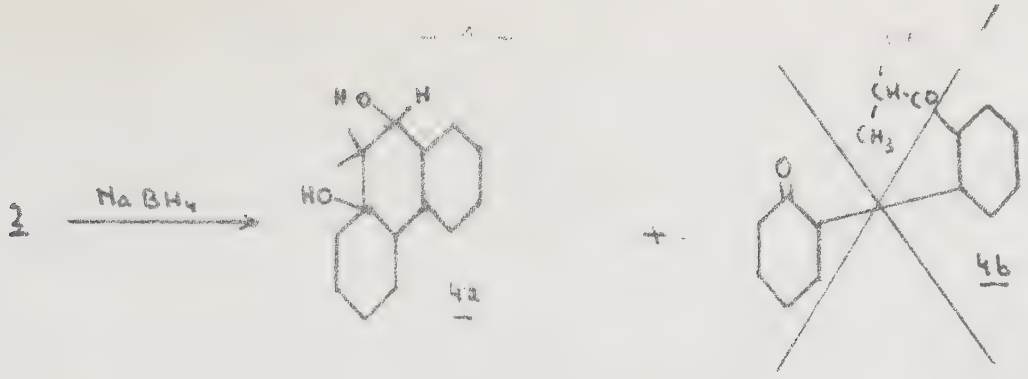
a) l'un (F = 95°) correspond sans équivoque à la structure 2

b) l'autre (F = 73-74°), de même formule moléculaire, présente en RMN, indépendemment des signaux à 1,12 et 0,97 ppm caractéristiques de l'échantillon F 95°, deux autres couples de signaux que l'on peut interpréter de deux façons :

- soit comme les deux doublets d'un groupement isopropyle (J = 7 Hz). Nous aurions alors un mélange des composés isomères 1 et 2.

- soit comme deux groupements gem-diméthylés ($\Delta\nu$ = 7 Hz). Nous aurions affaire dans ce cas à un mélange de diastéréoisomères de structure 2.

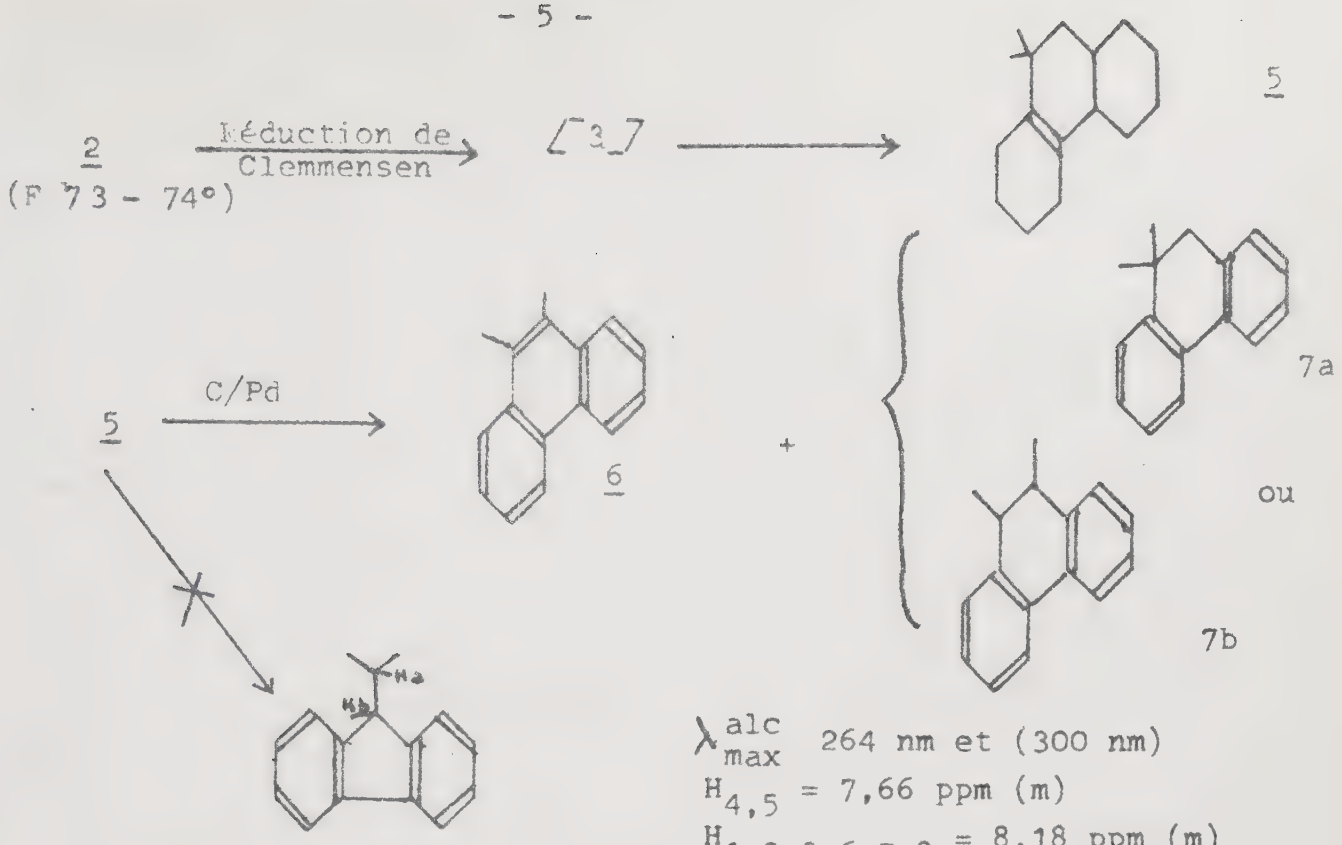
De façon à lever cette indétermination, le composé F (73-74°) a été réduit par $Na\,BH_4$:



Un seul composé a été obtenu et correspond analytiquement à la formule 4a. Son spectre de RMN ne comporte que deux signaux (1,08 et 0,91 ppm, $\Delta\nu$ = 10 Hz) incompatibles avec un groupement isopropyle. De plus par chromatographie sur colonne d'alumine de F 73-74° nous avons isolé uniquement le composé précédent F = 95°. Ces faits conduisent à considérer F 73-74° comme un mélange de diastéréoisomères de structure 2.

L'isolement de la forme cétonique hydroxylée 2 (à l'exclusion des cétones 1 et 3) différencie nettement le comportement de la cyclohexanone de celui des α -tétralones : si une structure de ce type avait été envisagée comme intermédiaire dans le mécanisme réactionnel (3), elle n'avait jamais été isolée. Le composé 2 est particulièrement stable puisqu'il n'a pas été déshydraté en cétone 3 au cours de la distillation.

La réduction selon Clemmensen a porté sur l'échantillon F 73-74°. Compte tenu de nos recherches antérieures (1,2,3) la cétone 3 doit se former inévitablement au cours de cette réaction qui a été suivie par spectrographie infrarouge : à aucun stade nous n'avons constaté la présence d'une bande ν CO conjuguée, seule persiste un résidu cétonique ν CO 1705 cm^{-1} caractéristique aussi bien de 1,2 et 3.



λ_{max}^{alc} 264 nm et (300 nm)
$H_{4,5}$ = 7,66 ppm (m)
$H_{1,2,3,6,7,8}$ = 8,18 ppm (m)
CH_3 = 1,23 (s) (2H)
CH_2 = 2,73 (s) (2H)

$CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$ 0,88-0,76(d) J=7Hz
Ha = 2,5 ppm (m)
Hb = 3,83 ppm (d)
8 H aromatiques = (m) de 7 à 7,8 ppm

Par déshydrogénation de l'hydrocarbure réduit 5 on isole un composé dont tous les critères (identité de points de fusion du carbure lui-même et du complexe avec la trinitro -2,4,7 fluorènone (4), identité des spectres UV, IR (5) et RMN (6)) permettent de lui assigner la structure du diméthyl -9,10 phénanthrène 6. Par chromatographie (sur colonne d'alumine et en couche mince sur Kieselgel) un deuxième composé a été systématiquement mis en évidence à côté de 6 dans tous les essais de déshydrogénation : ses propriétés spectrographiques correspondent aussi bien à la structure du diméthyl -9,9 dihydro -9,10 phénanthrène 7a (non décrit dans la bibliographie), qu'à celle du di-

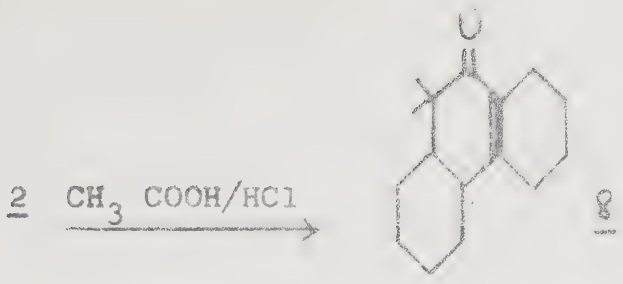
hydro -9,10 diméthyl -9,10 phénanthrène 7b (obtenu par Schüler (16) à partir du diphényl -2,3 butane et diceié uniquement par voie spectrographique).

En effet le spectre UV (qualitatif) : λ_{max}^{alc} 264 nm avec un épaulement à 300 nm est identique à celui du dihydro -9,10 phénanthrène λ_{max}^{alc} 265 nm (log ε 4,24) λ_{max}^{alc} 296 nm (log ε 3,70) (15). On remarquera que le spectre de RMN peut correspondre aussi bien à la structure 7a qu'à la structure 7b en raison de la symétrie de cette dernière. La synthèse des composés 7a et 7b doit donc être effectuée pour déterminer l'identité de l'hydrocarbure isolé.

Dans le but d'obtenir d'une part la cétone 3, d'autre part de vérifier que l'hydrocarbure 6 ne provient pas de la déshydrogénation d'un "précurseur" formé par aromatisation de la cétone 3 dans les conditions d'acidité de la réaction de Clemmensen, par un processus analogue à celui récemment décrit dans des cas voisins (9,10,11) nous avons effectué différents traitements.

Traitement du composé 2 (F 73-74°) en milieu acéto-chlorhydrique :

Cet essai, destiné à réaliser les conditions d'acidité de la réaction de Clemmensen sans la réduction, à conduit non à la cétone 3 mais à la cétone conjuguée 8.



λ_{max}^{alc} 248 nm (4,29)
322 nm (2,12)
ν CO : 1656 cm^{-1}
ν C = C 1628 cm^{-1}
$C<^{CH_3}_{CH_3}$ 1,03 (s) et 0,87 (s) ppm

La structure de cétone α , β éthylénique et l'absence de proton éthylénique ne peut être compatible qu'avec la forme proposée 8 ; par ailleurs le spectre UV est conforme aux règles de Woodward (λ max calc 247 nm pour une cétone α , β , β trisubstituée (11)).

A noter que cette transposition n'est pas constatée au cours de la réduction de Clemmensen (absence de ν CO conjuguée).

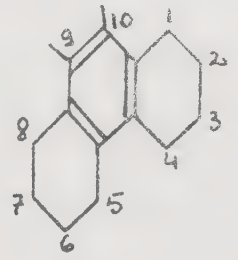
Traitement du composé 2 (F 73-74°) par l'acide p - toluène sulfonique en milieu acétique :

Rappelons que ces conditions (9) avaient permis la transformation suivante :

Nous avons obtenu ici encore la cétone conjuguée 8 sans aucune réaction d'aromatisation.

Traitement du composé F 73-74° par l'acide polyphosphorique (PPA) :

Ces conditions sont favorables à la réaction d'aromatisation :

2 —PPA→  9

λ_{max}^{alc} 272 nm (log ε 2,54)

CH_3 en 9,10 2,07 ppm (6H) (s)
CH_2 en 2,3,6,7 1,73 ppm (8H) (m)
CH_2 en 1,4,6,8 2,5 ppm (8H) (m)

La structure attribuée à 9 résulte de ses propriétés analytiques et spectrographiques et de l'identité de son point de fusion avec celui déjà décrit (12).

Malgré cette possibilité de formation du composé 9, dont la déshydrogénation conduirait évidemment à l'hydrocarbure 6, l'éventualité d'un tel processus dans les conditions de la réaction de Clemmensen est exclue d'après les résultats du traitement en milieu acéto-chlorhydrique.

D'autre part, le spectre de RMN établi sur le produit brut de la réduction selon Clemmensen, s'il est très complexe, [signaux nets à 1,23 - 1,08 - 0,83 et 0,78 ppm] permet

d'exclure la présence du composé 9 de même que celle de tout groupement isopropyle.

Déshydrogénation directe de la cétone 2

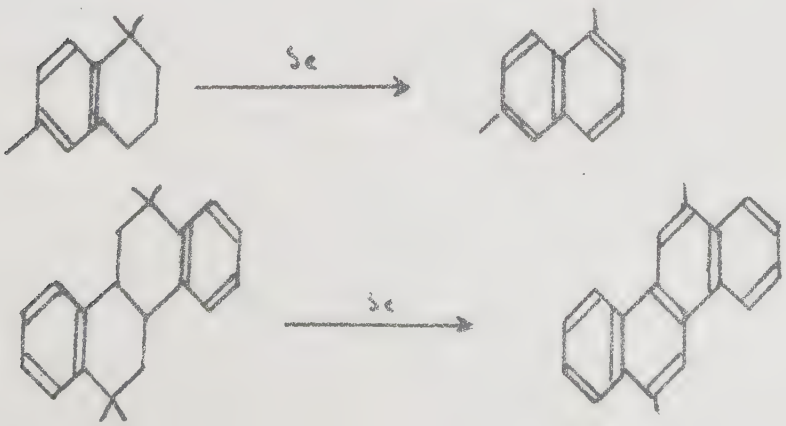
La déshydrogénation directe, effectuée aux dépens des composés F = 95° et F = 73-74° sans réduction préalable, conduit aux mêmes hydrocarbures 6 et 7b.

Synthèse de l'isopropyl -9 fluorène

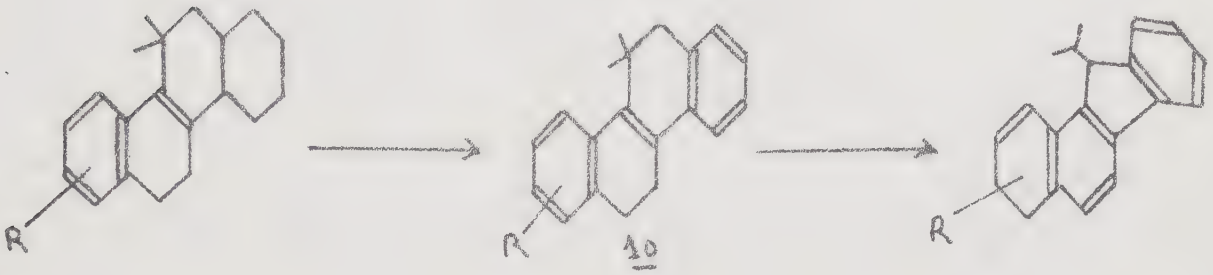
Nous avons établi les spectres UV et RMN de l'isopropyl-9 fluorène, composé bien connu que nous avons synthétisé à partir du fluorène par application de la méthode de Miller et coll (17). Nous avons ainsi pu vérifier que cet hydrocarbure ne se forme pas par déshydrogénation de 5.

Le comportement du groupement gem-diméthyle au cours des réactions de déshydrogénation catalytique varie donc essentiellement selon la nature du substrat. On observe trois types de réaction :

1°) réaction de clivage : c'est le cas de la déshydrogénation de la triméthyl 1,6,6 tétraline (14) et du tétraméthyl -6,6,12,12 héxahydrochrysène (13).

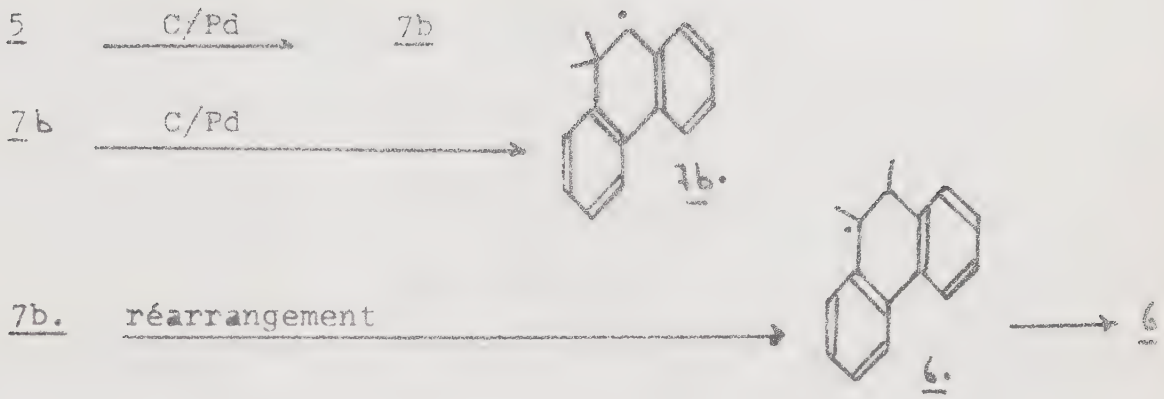


2°) réaction de régression de cycle avec formation du radical isopropyle : cette réaction a fait l'objet de notre précédent Mémoire (1).

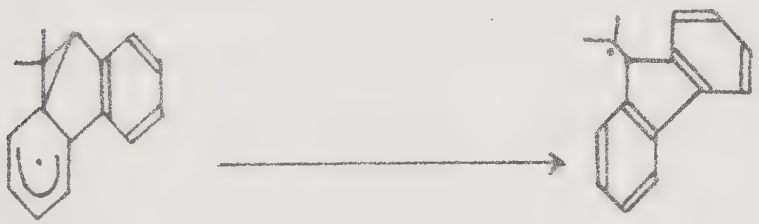


Le mécanisme réactionnel proposé (1) fait intervenir un réarrangement radicalaire au niveau du composé 10 par migration du radical dihydro -1,2 naphtyle. Aucune migration de radical méthyle n'avait été constatée.

3°) réaction de clivage et de migration du radical méthyle : ce type de réaction fait l'objet de la présente étude. De même que dans la série précédente nous avions isolé l'hydrocarbure intermédiaire 10, de même nous isolons ici l'hydrocarbure de structure 7 ⟨ 7a ou 7b 7. Par analogie avec le mécanisme précédemment proposé (1) on peut envisager que le diméthyl -9,10 phénanthrène provient du réarrangement du radical secondaire 7b. en radical tertiaire 6. plus stable, mais ceci grâce à une migration du radical méthyle et non du radical phényle:



Le passage par l'état de transition :



serait impossible aux dépens du radical 7b.

Notons que dans les réarrangements radicalaires cités dans la bibliographie (18,19) aucun exemple de migration de radical méthyle n'a été signalé.

Nous poursuivons ces recherches par la synthèse des composés 7a et 7b et l'étude de leur comportement au cours de la déshydrogénation catalytique et dans d'autres conditions.

PARTIE EXPERIMENTALE*

I - Obtention du diméthyl -9,10 phénanthrène 6

Condensation de la cyclohexanone avec l'isobutyryl cyclohexène A

Pour le mode opératoire se reporter aux conditions décrites pour les condensations de A avec les α-tétralones substituées (1,3).

a) Le composé F 95° a été isolé par traitement sur colonne d'alumine de la fraction de distillation Eb_{12} = 180 - 183°.

b) Le composé F 73-74° a été isolé à partir d'une fraction de distillation identique qui cristallise après amorçage avec l'échantillon précédent F = 95° le produit brut est recristallisé dans l'alcool par chromatographie sur colonne. (Al_2O_3, éluant éther anhydre) on isole à nouveau et uniquement la forme F 95°

Réduction et déshydrogénation

Se reporter aux Mémoires antérieurs (2,3). Que la déshydrogénation porte sur le carbure réduit 5 ou sur la cétone hydroxylée 2 (F 95°) le mode opératoire est le même : chauffage 1 heure sous courant de CO_2 à 310° en présence de 10 % de C/Pd à 30 %, extraction au Soxhlet par le benzène, évaporation du solvant et recristallisation du résidu dans l'alcool :

---

* Pour les différentes conditions expérimentales de détermination des constantes physiques et spectrographiques, de même que pour les abréviations utilisées, se reporter à la Partie VI (1).

- le diméthyl -9,10 phénanthrène obtenu, de même que son complexe avec la trinitro -2,4,7 fluorènone (TNF) ne présente aucun abaissement du point de fusion en mélange avec des échantillons authentiques (4)

- le composé 7 a été isolé par chromatographie classique (sur colonne d'alumine, élution par le mélange benzène-éther de pétrole 3 : 1,sur plaque (Kieselgel selon Stahl - cyclohexane acétate d'éthyle - élution par l'alcool).

Réduction de la cétone F 73 - 74°
par le borohydrure de sodium

5 g de cétone,dissous dans 50 ml d'alcool méthylique et refroidis à 0°, sont additionnés, sous vive agitation, goutte à goutte, d'une solution de 1,2 g de $NaBH_4$ dissous dans 12 ml de soude 0,2 N. Après la fin de l'addition on chauffe 6 heures au reflux puis chasse l'alcool sous vide, reprend par l'eau et l'éther lave à l'eau, sèche sur sulfate et évapore le solvant:on obtient d'emblée un résidu cristallisé que l'on purifie par recristallisations dans le mélange benzène-éther de pétrole.

Traitement acétochlorhydrique de la cétone 2

On utilise le même milieu réactionnel que pour la réaction de Clemmensen à l'exclusion du Zn : 1 g de cétone F 73 - 74°, 50 ml HCl, 50 ml CH_3COOH, durée du reflux : 30 heures environ. Après extraction au benzène et traitements usuels le résidu est recristallisé dans l'alcool.

Traitement de la cétone 2 par l'acide toluène sulfonique et PPA

Nous avons suivi, dans les deux cas, les indications de la bibliographie (9).

Synthèse de l'isopropyl -9 fluorène

Nous avons appliqué la méthode de Miller et coll (17) : à une solution fraichementpréparéede fluoryl lithium dans le xylène, à 0°, on ajoute goutte à goutte un léger excès d'iodure d'isopropyle. Après reflux 3 heures, le traitement habituel conduit à l'isopropyl -9 fluorène avec 78 % de rendement (échantillon identique à celui décrit (20)).

Les constantes physiques et résultats analytiques des composés cétoniques et des hydrocarbures figurent respectivement dans les Tableaux I et II.

A noter qu'aucune dinitro-2,4 phényl hydrazone et aucun dérivé classique de la fonction alcool n'ont pu être obtenu dans cette série.

Ce travail a été rendu possible grâce à une aide accordée à l'un de nous (A.K.) par les Houillères du Bassin de Lorraine. Nous remercions Monsieur YZAMBERT, Directeur du Service de Recherches et Développement des H. B. L. de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ces recherches.

TABLEAU I*

Cétones et composés hydroxylés

2, 4a, 8

Composés	Formules (M)	Eb/mn	F	Aspect	Analyse C %	Analyse H %
2	$C_{16}H_{26}O_2$ (250,37)	180°-183°/12	95°	cristaux incolores (a)	Calc 76,75	10,47
					Tr 76,36	10,52
			72°	cristaux incolores (a)	Tr 76,80	10,75
4a	$C_{16}H_{28}O_2$ (252,38)	-	182°	aiguilles incolores (b-e) très peu soluble dans les solvants usuels	Calc 76,14	11,18
					Tr 76,00	10,98
8	$C_{16}H_{24}O$ (232,35)	-	79°	cristaux incolores (a)	Calc 82,70	10,41
					Tr 82,69	10,23

* a = alcool b = benzène e = éther de pétrole

TABLEAU II

Hydrocarbures 6, 7, 9

Composés	Formules (M)	F°C	Aspect	Analyse C%	H %
6	$C_{16}H_{14}$ (206,27)	139 (139,5-140) (4)	cristaux incolores (a)	Calc 93,16 Tr 93,92	6,84 6,78
TNF	$C_{29}H_{19}O_7M_3$ (521,47)	193-194 (194(4))	cristaux orangés (a)	Calc 66,79 Tr 65,81	3,67 3,53
7b	$C_{16}H_{16}$ (208,29)	64	aiguilles incolores (de chromatographie)	quantité insuffisante pour l'analyse	
9	$C_{16}H_{22}$ (214,34)	98 (F98 (12))	paillettes incolores(a)	Calc 89,65 Tr 89,07	10,35 10,73

BIBLIOGRAPHIE

A. REISSE, D. CAGNIANT et P.CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., 1968, sous presse

A. REISSE, D. CAGNIANT et P.CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., 1968, sous presse

D. CAGNIANT, Thèse d'Etat, STRASBOURG 1963

D. CAGNIANT, C.R. Acad. Sciences, 1963, 256, 4674

P. CAGNIANT et D. CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., 1958, p. 1448

D. CAGNIANT et P.CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., 1957, p. 1403

K. D. BARTLE, Spectrochimica Acta, 1967, p. 1689

W. S. RAPSON et R. ROBINSON, J. Chem. Soc., 1935, p. 1285

E. R. H. JONES et H. P. KOSH, J. Chem. Soc., 1942, p. 393

P. BEY et G. OURISSON, Bull. Soc. Chim., 1968, p. 1402

P. BEY et G. OURISSON, Bull. Soc. Chim., 1968, p. 2464

L. DORFMAN, Chem. Ber., 1953, 53, p. 62

G. M. BADGER, N. C. CARRUTHERS et J. W. COKS , J. Chem. Soc., 1949,p.2044

L. GOLBERG et R. ROBINSON, J. Chem. Soc., 1941, p. 575

G. R. CLEMO et H. G. DICKENSON, J. Chem. Soc., 1935, p. 735 et 1937 p.255

K. F. LANG, H. BUFFLER, M. FROITZHEIM et J. KALOWY, Chem. Ber., 1965,p.593

H. SCHULER, Spectrochimica Acta, 1959, 15, 981

H. F. MILLER et G. B. BACHMANN, J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 766

W. A. PRYOR, Free Radicals, 1966, p. 273. Mc Graw Hill Cie

W. H. URRY et N. NICOLAIDES, J. Amer. Chim. Soc., 1952, 74, 5163

W.G.BROWN et B.A.BLUESTEIN, J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 1082

IIIème Partie

Clivage et migration du radical tertiobutyle au cours de la réaction de Friedel-Crafts.

Réactivité comparative de quelques acides γ - phényl butyriques et γ - thiényl butyriques tertiobutylés au cours de leur cyclisation dans diverses conditions.

SECTION B

Clivage et migration du radical tertiobutyle au cours de la réaction de Friedel-Crafts. I - Synthèse de quelques tétralones tertiobutylées.

par Paul CAGNIANT, Alfred REISSE* et Denise CAGNIANT

Université de STRASBOURG

Collège Scientifique Universitaire, Ile du Saulcy, METZ (Moselle)

Manuscrit reçu le 1968

Les auteurs étudient la cyclisation des acides δ -phényl butyriques tertiobutylés, ou de leurs chlorures, en présence de différents catalyseurs et de différents solvants. Le clivage du radical tertiobutyle se produit dans tous les cas, de façon plus ou moins partielle, même en l'absence d'accepteur comme le benzène.

Dans un travail ancien, en collaboration avec Buu-Hoï, l'un de nous a signalé (1) que la cyclisation du chlorure de l'acide δ - (méthyl -2 tertiobutyl -4 phényl) -butyrique 1 au sein du benzène et en présence de $AlCl_3$ comme catalyseur, conduit de façon univoque à la méthyl -5 tétralone -1 2. Par contre, la cyclisation dans les mêmes conditions de l'acide isomère 10, acide

---

* Ce travail fait partie de la Thèse d'Ingénieur Docteur de Monsieur REISSE Alfred à soutenir prochainement.

γ - (méthyl -2 tertiobutyl -5 phényl) butyrique, avait été décrite (2) [à une époque où nous ne disposions ni des méthodes chromatographiques ni spectrographiques actuelles] comme conduisant sans clivage à la méthyl -5 tertiobutyl -8 tétralone -1 3 (F = 78°).

Plus récemment (3), nous avons montré que la cyclisation d'autres acides tertiobutylés de la série du thiochromanne de l'homothiochromanne, de même que la cyclodéshydratation (PPA) de cétones, également tertiobutylées, en benzo [b] thiophènes s'accompagnaient de réactions de clivage et de migration du radical tertiobutyle.

Etudiant actuellement les conditions stériques de la réaction de Peak et Robinson (4) de condensation des alcanoyl -1 cyclohèxène-1 avec les tétralones substituées et celles de la réaction de Pfitzinger-Borsche de condensation de ces mêmes tétralones avec l'isatine, nous avons été amenés à effectuer de nouveau la synthèse de la méthyl -5 tertiobutyl -8 tétralone 3 selon (2). Nous en rappelons les stades de préparation : le tertiobutyl -4 toluène de départ avait été obtenu selon la technique au $FeCl_3$ de Shoesmith et McGechen (5).

La question de l'orientation de la tertiobutylation du toluène selon les conditions expérimentales a fait l'objet d'un certain nombre de controverses, conduisant selon les uns à 100 % de l'isomère para (6) selon les autres à 100 % de l'isomère méta (7) et enfin selon (5) à un mélange de l'ordre de 65 - 70 % de méta et 30 % de para. Le problème a été repris avec l'aide de la spectrographie IR par Schlatter et coll (8) qui ont montré combien la

proportion des isomères était variable selon les conditions opératoires. L'isomère para se formant le premier (93 % contre 7 % de méta dans des conditions ménagées), s'isomériserait ensuite en dérivé méta. L'analyse par chromatographie en phase vapeur et l'identification par spectrographie IR ont en effet montré que dans les conditions opératoires très ménagées utilisées dans les recherches actuelles (voir partie expérimentale), le mélange obtenu contient 8 % de l'isomère méta contre 92 % de l'isomère para. Il est vraisemblable que dans les conditions utilisées en 1942 nous avions obtenu un mélange avec prédominence de l'isomère méta 5 et non l'isomère para 4 "univoque" (9).

A partir de ce "p-tertiobutyl toluène" 4 le processus synthétique était le suivant : préparation de l'alcool β (tertiobutyl -5 méthyl -2 phényl) - éthylique 7 par action de l'oxyde d'éthylène sur le magnésien du bromo -2 tertiobutyl -4 toluène 6, produit de la bromuration de 4. L'alcool 7, traité par PBr_3, donne le bromure 8 condensé avec le malonate d'éthyle sodé. L'ester malonique substitué 9 saponifié et décarboxylé, donne l'acide α -(méthyl -2 tertiobutyl -5 phényl) - butyrique 10.

La cyclisation du chlorure de l'acide 10, au sein du benzène et en présence de $AlCl_3$ comme catalyseur, conduisait à la méthyl -5 tertiobutyl -8 tétralone -1 3 (F = 78°) (2).

Reprenant cette étude, dans ces mêmes conditions mais à partir de p-tertiobutyl toluène 4 contenant 8 % de l'isomère 5, nous avons constaté, sur plusieurs essais répétés, que la réaction

conduit en fait à deux produits : tertiobutyl benzène d'une part, méthyl -5 tétralone -1 (F = 50°) 2 d'autre part. Aucune trace de la cétone 3 n'a été mise en évidence. Les résultats précédemment indiqués (4) sont donc non reproductibles et erronés, en particulier la cétone isolée F = 78° et décrite comme étant la cétone 3 correspond (voir plus loin) à un autre isomère dont nous décrivons la synthèse.

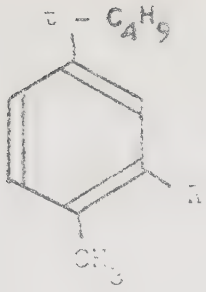
La cyclisation des chlorures des acides γ -(méthyl -2 tertiobutyl -4 ou -5 phényl) butyriques 1 et 10 se comporte donc de la même façon et se fait, dans le benzène, avec clivage total.

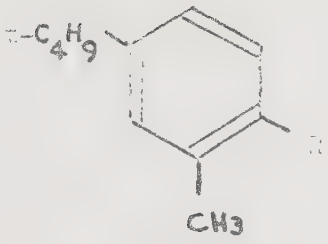
Pour obtenir la méthyl -5 tertiobutyl -8 tétralone 3 dont nous avions besoin, nous avons modifié la synthèse de la façon suivante :

le tertiobutyl -4 toluène précédent est chlorométhylé selon Blanc(10). Le méthyl -2 tertiobutyl -5 chlorométhyl benzène 12 est condensé avec le malonate d'éthyle sodé. Le méthyl -2 tertiobutyl -5 benzyl malonate d'éthyle 13 est saponifié puis décarboxylé en acide β - [méthyl -2 tertiobutyl -5 phényl]- propionique 14 dont la réduction par $LiAlH_4$ au sein de l'éther anhydre conduit au [méthyl -2 tertiobutyl -5 phényl]- propanol -1 15. Le bromure 16 de cet alcool est facilement obtenu par action de PBr_3 en milieu chloroformique. Par action du cyanure de potassium en milieu hydroalcoolique sur le bromure 16 on obtient le nitrile 17 saponifié en l'acide 10*.

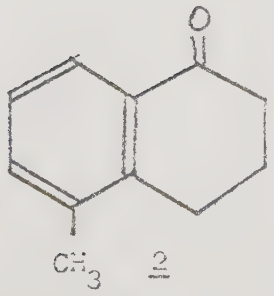
---

* Cet acide est liquide de même que l'échantillon décrit précédemment , ce qui ne permet pas d'établir leur identité de structure.

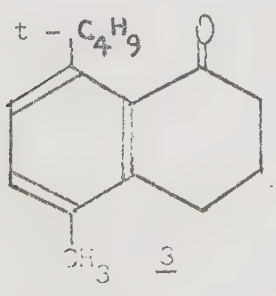




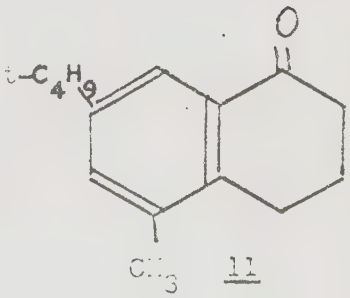
R = H	4	5
R = Br	6	
R = $(CH_2)_2CH$	7	
R = $(CH_2)_2Br$	8	
R = $(CH_2)_2CH(COOC_2H_5)_2$	9	
R = CH_2Cl	12	19
R = $(CH_2)CH(COOC_2H_5)_2$	13	20
R = $(CH_2)_2COOH$	14	21
R = $(CH_2)_3OH$	15	22
R = $(CH_2)_3Br$	16	23
R = $(CH_2)_3CN$	17	24
R = $(CH_2)_3COOH$	10	1
R = $CO(CH_2)_2COOH$	18	



2



3



11

L'acide 10 a été également préparé par condensation de 4 avec l'anhydride succinique en milieu nitrobenzénique avec 20 % de rendement seulement, la plus grande partie du produit étant l'acide β - (méthyl -2 benzoyl) - propionique de clivage. De ce fait la purification de l'acide β - (méthyl -2 tertiobutyl -5 benzoyl) - propionique 18 est assez laborieuse. D'autre part la réduction de 18 en 10 au moyen de la technique de Wolff-Kischner-Minlon est difficilement totale.

La cyclisation de l'acide 10 qui, nous venons de le voir, se fait par clivage total par traitement de son chlorure en milieu benzénique et sous l'influence de $AlCl_3$, a été reprise dans différentes conditions :

a) par chauffage avec l'acide polyphosphorique (PPA)

dans ce cas l'analyse chromatographique (CPV) montre que le produit quasi exclusif de la réaction est la méthyl -5 tétralone -2, donc le clivage est ici encore total.

b) par cyclisation du chlorure à base température (~ - 10°)

dans le chlorure de méthylène en présence de $AlCl_3$: obtention, par clivage total, de la tétralone 2.

c) par cyclisation du chlorure de l'acide 10 au moyen de $SnCl_4$

dans le CS_2 : la cyclisation est incomplète, une partie de l'acide est récupérée et la cétone obtenue est encore la tétralone 2.

d) par cyclisation du chlorure à basse température (- 10°) dans le CS_2 et en présence d'$AlCl_3$:

on obtient dans ce cas un mélange en proportions à peu près équivalentes des tétralones 2 (F = 50°) [50 - 51° (1) 11] et 3 (liquide) ainsi qu'une très faible quantité d'une troisième tétralone isomère de 3 (F = 75°) pour laquelle le spectre de RMN conduit à proposer la structure 11. La mise en évidence analytique et l'identification de ces trois composés à été faite par chromatographie en phase vapeur au stade préparatif et étude spectrographique des trois produits isolés. La tétralone 11 (F = 75°), méthyl -5 tertiobutyl -7 tertiobutyl-1, résulte de la cyclisation de l'acide 1 isomère de 10, provenant de la même suite de réactions effectuée au dépens du tertiobutyl -3 toluène [8 % environ présent dans le composé 4 de départ]. Il est intéressant de noter que la cyclisation du chlorure de l'acide 1 effectuée au sein du benzène ($AlCl_3$) (1) conduit exclusivement à la tétralone 2. La même cyclisation effectuée en milieu sulfocarbonique permettrait donc d'éviter partiellement le clivage et d'obtenir la tétralone tertiobutylée 11.

Nous avons vérifié l'identité de la cétone 11 F = 75° avec la cétone F = 78° (précédemment décrite comme étant la méthyl -5 tertiobutyl -8 tétralone -1 3). A cet effet nous avons préparé le m-tertiobutyl toluène par action de $AlCl_3$ sur un mélange de toluène et de chlorure de tertiobutyle selon (8) : le m-tertiobutyl toluène est obtenu ainsi avec 80 % de rendement (avec 20 % d'isomère para). Pour éliminer la possibilité de clivage du radical tertiobutyle, nous avons préféré à la réaction de Friedel-Crafts

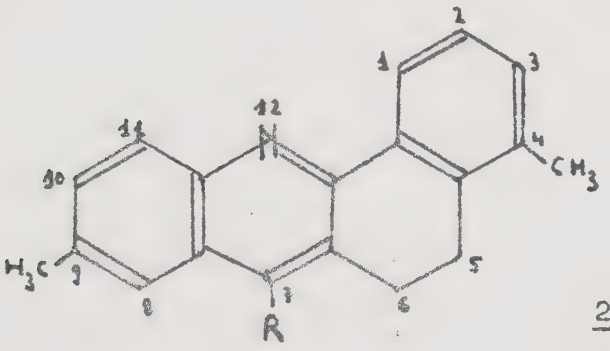
la synthèse de l'acide 1 à partir du méthyl -2 tertiobutyl -4 chlorométhyl benzène 19 par une suite de réactions analogues à celle que nous venons de décrire à partir du chlorométhylé isomère 12. On accède ainsi successivement selon des techniques classiques à l'ester tertiobutyl -4 méthyl -2 benzyl malonique 20, à l'acide malonique correspondant, décarboxylé en l'acide β - (tertiobutyl -4 méthyl -2 phényl)- propionique 21, réduit avec 90 % de rendement ($LiAlH_4$) en l'alcool β (tertiobutyl -4 méthyl -2 phényl) propylique 22, transformé en bromure 23 (HBr fumant) puis en nitrile 24 (KCN) et en acide γ (tertiobutyl -4 méthyl -2 phényl) butyrique 1. La cyclisation du chlorure de cet acide en solution très diluée dans le CS_2 avec $AlCl_3$ comme catalyseur, donne la tertiobutyl -7 méthyl -5 tétralone 11 (F = 78°), à côté de la méthyl -5 tétralone de clivage. Cet échantillon de cétone 11 est identique à celui (F = 75°) obtenu au cours de la préparation de la tétralone 3.

Pour séparer les cétones 2, 3 et 11 nous avons utilisé la chromatographie sur colonne d'alumine et pu obtenir la méthyl -5 tertiobutyl -8 tétralone -1 3 pure sous forme d'un liquide ne cristallisant pas et présentant tous les caractères d'une cétone à "fort empêchement stérique" : en effet aucun dérivé caractéristique n'a pu être obtenu (oxime, semicarbazone et dinitro -2,4 phénylhydrazone) quelles que soient les conditions expérimentales utilisées. Ces résultats confirment les recherches de Kadesch (11) sur les benzocyclanones "stériquement empêchées" : cet auteur a trouvé que la diméthyl - 6,9 benzosubérone -1 ne donne ni oxime, ni semicarbazone, même après chauffage prolongé.

De même aucune réaction de condensation avec l'isa-

tine selon Pfitzinger n'a pu être obtenue.

Par contre, la méthyl -5 tétralone -1 2 a pu être condensée avec la méthyl -5 isatine en l'acide diméthyl -4,9 dihydro -5,6 benzo [c] acridine carboxylique -7 25, facilement décarboxylé en diméthyl -4,9 dihydro -5,6 benzo [c] acridine 26 :



25 R = COOH

26 R = H

La spectrographie de RMN s'est révélée l'instrument de choix pour l'étude de ces réactions de clivage, la présence ou l'absence du signal correspondant aux protons du radical tertiobutyle fournissant une indication évidente, de même que pour l'attribution des structures des produits obtenus au cours des diverses réactions de Friedel-Crafts. Nous avons réuni ci-dessous les résultats de cette étude spectrographique.

1° - Tertiobutyl toluènes chlorométhylés 12 et 19

La détermination univoque du site de chlorométhylation des composés 4 et 5 est d'une importance évidente pour cette étude. A priori aucune méthode spectrographique [UV, IR, RMN] ne permet à la vue des spectres de l'un des isomères chlorométhylés d'en déterminer la structure. Ayant à notre disposition le couple des composés chlorométhylés 12 et 19, il est

possible à postériori d'identifier par spectrographie de RMN les deux isomères :

	H*ar	CH_2Cl	CH_3	t-C_4H_9
12	1H 7,13 (m)	4,53	2,36	1,26
	2H 7,23 (m)			
19	3H 7,20 (s)	4,56	2,38	1,28

La présence d'un faible % de chaque isomère dans le spectre de l'autre est très facilement détectable par les signaux des groupements méthyles.

2° - Structures des tétralones 2, 3 et 11

Les spectres ont été établis sur les échantillons piégés au cours de la chromatographie en phase vapeur et sur ceux isolés par chromatographie sur colonne d'alumine.

	H_5	H_6	H_7	H_8	CH_3	$C(CH_3)3$
2 F 50°	-	7,16 m	7,16 m	7,78 m	2,26 s	-
3 liquide	-	7,00 d	7,21 d	-	2,21 s	1,35 s
11 F 75°	-	7,23 d	-	7,78 d	2,26 s	1,31 s

* L'attribution des protons aromatiques fera l'objet d'un Mémoire d'ensemble consacré à l'étude des déplacements chimiques d'un certain nombre de composés benzéniques diversement substitués.

méthyl-5 tétralone -1 2 : système ABC, comprenant 1 massif nettement déblindé (1 proton = H_8), 1 deuxième massif (2 protons = H_6 et H_7). Les résultats, conformes à ceux de l'α-tétralone (14) (H_8 8,03 $H_{5,6,7}$ 7,35), correspondent avec une bonne approximation aux valeurs que l'on peut calculer en faisant intervenir les paramètres établis par N. van Meurs (12) et Ballantine (13)*.

méthyl -5 tertiobutyl -8 tétralone -1 3 : système AB (J_{ortho} 8Hz), les doublets à 7,00 et 7,21 ppm sont respectivement attribuables aux protons H_6 et H_7 en appliquant aux protons correspondants de la tétralone les paramètres indiqués (calcul pour H_6 = 7,06, pour H_7 = 7,24).

méthyl -5 tertiobutyl -7 tétralone -1 11 : système AX, deux doublets ($J_{méta}$ = 2 Hz). L'attribution, conforme aux prévisions, ne soulève aucun problème (calcul pour H_8 = 7,85 et pour H_6 = 7,24).

---

* CH_3	o + 0,20	m + 0,13	p + 0,20	(12)
	+ 0,15	+ 0,10	+ 0,10	(13)
C_4H_9	- 0,02	+ 0,03	+ 0,18	(12)

PARTIE EXPERIMENTALE*

Abréviations utilisées :

Solvants de recristallisation

a = alcool ; aa = alcool absolu ; b = benzène ; e = éther de pétrole ; be = benzène éther de pétrole ; a - aq = alcool aqueux

Ox = Oxime

DNPh = dinitro -2,4 phényl hydrazone

SC = semicarbazone

CPV = chromatographie en phase vapeur

A - TERTIOBUTYLATION DU TOLUENE

1° en présence de $FeCl_3$: tertiobutyl -4 toluène 4 (contenant 8 % de l'isomère méta 5).

On mélange 500 g de toluène et 250 g de chlorure de butyle tertiaire dans un ballon muni d'une forte agitation et d'un tube à $CaCl_2$, et refroidit extérieurement par un bain d'eau glacée. En l'espace de 15 mm on ajoute 50 g de $FeCl_3$ bisublimé Merck finement pulvérisé, un très fort dégagement d'HCl se produit rapidement. Après la fin de l'addition du catalyseur on laisse encore 20 minutes sous agitation puis décompose sur glace et HCl, décante la couche organique, la lave à l'eau, sèche et distille.

$Eb_{760}^{172-173°}$; Eb_{17} 78,5° ; Poids obtenu : 350 g sans formation de produits plus substitués (il reste 2 à 3 g de résines).

---

* Les températures de fusion et d'ébullition ne sont pas corrigées. Les points de fusion sont déterminés au moyen de la platine chauffante de Kofler (loupe binoculaire). Dans le cas des composés instables, les points de fusion instantanée sont déterminés sur banc chauffant Kofler ou bloc Maquenne.

La spectrographie IR d'une part (comparaison avec les spectres décrits dans la bibliographie (isomère 4 (15 N°1421) et 5 (15 n° 1420), la CPV d'autre part montrent la présence de 8 % de l'isomère méta 5.

2° en présence de $ALCl_3$ = tertiobutyl -3 toluène 5 (contenant 20 % de l'isomère para 4) :

L'opération est effectuée dans les mêmes conditions, en prenant $AlCl_3$ au lieu de $FeCl_3$. Poids obtenu = 330 g (Eb_{18} 78-79°), $n_D^{20°}$ 1,4935 , $d_4^{20°}$ 0,863

Analyse : $C_{11}H_{16}$ (148,24) Calculé % C 89,12 H 10,88

Trouvé 89,30 10,81

En queue de distillation on obtient un peu de ditertiobutyl -3,5 toluène Eb_{17} = 115-116°, $n_D^{20°}$ 1,4943 , $d_4^{20°}$ 0,870 (trisubstitution - 1,3,5 δ -CH 854 et 710 cm^{-1} (17)

Analyse : $C_{15}H_{24}$ (204,34) Calculé % C 88,16 H 11,84

Trouvé 88,61 11,51

Des fractions supérieures Eb_{17} 120-220°, sans palier de distillation, nous n'avons pu retirer aucun produit défini.

B - CHLOROMETHYLATION DES TERTIOBUTYL TOLUENES 4 ET 5

Nous employons la méthode classique avec le trioxyméthylène et le chlorure de zinc anhydre, fraichement fondu et finement pulvérisé, avec passage d'un lent courant d'HCl sec

jusqu'à saturation et en chauffant sous vive agitation à 70° (cette technique a été employée avec succès pour la chlorométhylation du p.cymène (16). Le rendement est d'environ 60 % (avec production de résines).

Chlorométhyl -2 tertiobutyl -4 toluène 12 (contenant 10 % de l'isomère 19)

Eb_{15} 128-133°, rectifié Eb_{17} 132°, $d_4^{20°}$ 0,999, $n_D^{20°}$ 15238 , liquide mobile incolore d'odeur piquante très vésicant et lacrymogène (δ C - H 824 et 890 cm^{-1} dans le domaine de la trisubstitution -1,2,4 (17))

Analyse : $C_{12}H_{17}Cl$ (196,71) Calculé % C 73,27 H 8,71 Cl 18,03

Trouvé 73,47 8,64 17,89

Chlorométhyl -4 tertiobutyl -3 toluène 19 (contenant 20 % de l'isomère 12)

Eb_{17} 128°,5-129°, liquide mobile incolore très réfringent (rendement 62 %) $d_4^{20°}$ 0,995 , $n_D^{20°}$ 1,5239, se résinifiant peu à peu.

δ -CH 828 et 880 cm^{-1} dans le domaine de la trisubstitution -1,2,4 (17)

Analyse : $C_{12}H_{17}Cl$ (196,71) Calculé % C 73,27 H 8,71

Trouvé 73,35 8,75

C - SYNTHESES MALONIQUES A PARTIR DES COMPOSES CHLOROMETHYLES 12 ET 19

(La description des esters, acides maloniques et acides décarboxylés correspondants figurent au tableau I)

La synthèse a été effectuée au sein de l'alcool absolu avec un rendement de 74 % pour l'ester 13 et de 81 % pour l'ester 20. Les acides correspondants se décarboxylent à partir de 150° et les acides 14 et 21 sont purifiés pour analyse par recristallisations répétées. Nous en avons vérifié la pureté par spectrographie IR. L'étude de leur cyclisation fera l'objet d'un prochain mémoire.

D - PASSAGE DES ACIDES 14 ET 11 AUX ACIDES 10 ET 1

(La description des alcools, bromures et nitriles intermédiaires figurent au Tableau II, celle des acides 10 et 1 et de leurs dérivés au Tableau III)

1° Réduction par $LiAlH_4$ en solution éthérée : les alcools 15 et 22 étant préparés à partir des acides bruts sont en fait des mélanges d'isomères et nous n'avons pu isoler de dérivés caractéristiques cristallisés.

2° L'action de HBr fumant (60 %) en milieu acétique sur ces alcools donne (en présence de H_2SO_4 concentré) les bromures attendus 16 et 23.

3° La condensation de ces dérivés avec KCN en solution hydroalcoolique conduit aux nitriles 17 et 24.

4° La saponification des nitriles a été effectuée par chauffage au reflux pendant 48 heures en solution de potasse hydroalcoolique avec un rendement de 90 % en les acides γ - phénylbutyriques substitués correspondant 10 et 1.

E - CETONES 2, 3 et 11

(La description des cétones et de leurs dérivés figurent au Tableau IV)

1° - Cyclisation des acides 10 et 1 au moyen du PPA

L'acide est dissous dans 10 fois son poids de PPA et chauffé pendant 1 heure entre 90 et 100°. La suite des traitements habituels donne dans les deux cas exclusivement la méthyl -5 tétralone 2.

2° - Cyclisation des chlorures des acides 10 et 1

a) Au moyen de $SnCl_4$

Le chlorure de l'acide préparé par action de $SOCl_2$ sur l'acide en solution dans l'éther anhydre, est rectifié et dissous dans 10 fois son volume de CS_2 (à -10° , vive agitation). On ajoute peu à peu la quantité calculée de $SnCl_4$ en 4 fois son poids de CS_2 , laisse reposer 3 heures à température ambiante, décompose et traite. La cyclisation n'est pas complète et le produit obtenu contient principalement la cétone de clivage 2.

b) Au moyen de $AlCl_3$

Dans les mêmes conditions opératoires que pour a) mais avec 1,2 moles de $AlCl_3$, on obtient à partir de l'acide 10 un mélange à peu près équimoléculaire des cétones 2 et 3 accompagné d'une faible quantité de cétone 11 (rendement global en produits cétoniques : 70 % environ).

Par CPV* au stade préparatif on isole trois fractions dont les caractéristiques sont les suivantes :

ordre d'élution	Composé	F	UV $\lambda^{éthanol}_{max}$ nm(log ε)			IR cm^{-1} νC=o	γ C-H***
n° 1	2	48-50° (cf(1))	210 (4,26)	252 (4,08)	296 (3,29)	1685	790-728
n° 2	3	liquide (78°(2))	215 (4,27)	255** (3,87)	298 (3,27)	1685	818
n° 3	11	76° (non obtenu selon (1))	213 (4,46)	258 (4,10)	306 (3,34)	1685	889-894 (autre bande à 743)

* sur appareil Aerograph Autoprep 700
colonne : silicone SE 52, longueur l = 3 m, diamètre 9,5 mm
t° colonne : 235°
t° détecteur : 320°
t° injecteur : 300°
débit du gaz porteur (Helium) : 60 cm^3 (mn)

** On notera l'abaissement du log ε du maximum à 255 nm dans le cas de la tétralone encombrée 3

*** Les bandes indiquées sont respectivement dans le domaine de la trisubstitution-1,2,3 (cétone 2) tétrasubstitution-1,2,3,4 (cétone 3), et tétrasubstitution 1,2,3,5 (cétone 11) du noyau benzénique (17).

Pour des quantités de mélange brut de l'ordre de 30-50 g nous avons utilisé la chromatographie sur colonne : alumine [Fluka Type 507 C (neutre)], élution successivement par benzène-éther pétrole 1 : 1, benzène, benzène-éther anhydre 1 : 1, éther anhydre.

L'ordre d'élution est modifié par rapport au précédent : la cétone 3 passe en tête, puis la cétone 2 et enfin la cétone 11.

Condensation de la cétone 2 avec la méthyl -5 isatine :

La réaction de Ffitzinger a été effectuée dans les conditions normales. L'acide diméthyl -4,9 dihydro -5,6 benzo [c] acridine carboxylique -7 25 obtenu avec 70 % de rendement se présente sous forme de cristaux jaune pâle (alcool) F inst 256°

Analyse : $C_{21}H_{17}O_2N$ (303,34)	C	H	N
Calc. %	79,18	5,65	4,62
Tr.	78,93	5,80	4,70

Diméthyl -4,9 dihydro -5,6 benzo [c] acridine 26

L'acide 25 se décarboxyle rapidement vers 300° sans catalyseur en la base attendue 26 : paillettes jaunes (alcool), F 112°

Analyse : $C_{19}H_{17}N$ (259,33)	C	H	N
Calc. %	87,99	6,61	5,40
Tr.	87,79	6,51	5,43

Picrate de 26 : aiguilles jaune ocre (alcool absolu), F inst : 218,5°

Analyse : $C_{25}H_{20}O_7N_4$ (488,44)	C	H	N
Calc. %	61,47	4,13	11,47
Tr. %	61,18	4,5	11,26

Détermination des spectres :

Spectres Ultraviolets : sur appareil Beckman DB en solution dans l'éthanol à 95 %

Spectres Infrarouges : sur appareil Beckman IR 5 A en solution dans le CS_2.

Spectres de RMN : (déterminés dans le Service du Professeur OURISSON - ENSCS - STRASBOURG) concentration 0,5 °/₀₀ sur appareil Varian A 60 la solution dans CCl_4 avec le T M S comme référence interne.

TABLEAU I

SYNTHESE MALONIQUE A PARTIR DES DERIVES CHLOROMETHYLES

Composés	Formules	M	Eb/mm	$d_4^{20°}$	$n_D^{20°}$	F°	Aspect	ANALYSE			
									C %	H%	N%	O%
Ester 13	$C_{19}H_{28}O_4$	320,41	199-200 /17	1,006	1,4892	-	Huile incolore	Calc Tr.	71,22 72,32	8,81 8,82		19,97 19,69
Acide malonique correspondant	$C_{15}H_{20}O_4$	264,31	-	-	-	169	cristaux incolores	Calc Tr.	[illegible]	[illegible]		[illegible]
Acide 14	$C_{14}H_{20}O_2$	220,30	-	-	-	140	paillettes incolores (b-e)	Calc Tr.	76,32 76,09	9,15 9,23		14,53 14,49
Amide de 14	$C_{14}H_{21}ON$	219,32	-	-	-	119	paillettes incolores (b-e)	Calc Tr.	76,73 76,82	9,65 9,83	6,39 6,33	7,30 7,16
Ester 20	$C_{19}H_{28}O_4$	320,41	201-202/17	1,032	1,4905	-	huile incolore	Calc Tr.	71,22 71,56	8,81 8,72		19,97 19,99
Acide malonique correspondant	$C_{15}H_{20}O_4$	264,31	-	-	-	-	huile ne cristallisant pas	Calc Tr.	- -	- -		- -
Acide 21	$C_{14}H_{20}O_2$	220,30	-	-	-	84°	paillettes incolores (e)	Calc Tr.	76,32 76,33	9,15 9,07		14,53 14,33
Amide de 21	$C_{14}H_{21}ON$	219,32	-	-	-	107°	paillettes incolores (b-e)	Calc Tr.	76,66 75,89	9,65 9,67	6,39 6,03	

TABLEAU II

ALCOOL δ - PHENYL PROPRYLIQUES SUBSTITUES ET LEURS DERIVES

Composés	Formules	M	Eb/mm	$d_4^{20°}$	$n_D^{20°}$	Aspect	ANALYSE			
								C%	H%	N%
Alcool 15	$C_{14}H_{22}O$	206,32	145/6,5	-	1,5155	Huile incolore	Calc. Tr.	81,50 81,59	10,75 10,80	
Bromure 16	$C_{14}H_{21}Br$	269,21	123,5/2	1,133	1,5252	Huile incolore réfringente	Calc. Tr.	62,45 61,30	7,86 7,64	
Nitrile 17	$C_{15}H_{21}N$	215,3	139-140 /2,5	0,934	1,5111	Huile incolore	Calc. Tr.	83,66 82,82	9,83 10,01	6,51 6,39
Alcool 22	$C_{14}H_{22}O$	206,32	164/17	0,963	1,5194	Huile jaune très visqueuse	Calc. Tr.	81,50 80,79	10,75 10,70	
Bromure 23	$C_{14}H_{21}Br$	269,21	167/17	1,148	1,5286	Huile incolore réfringente	Calc. Tr.	62,45 63,75	7,86 7,82	
Nitrile 24	$C_{15}H_{21}N$	215,33	178,5/17	0,948	1,5143	Huile incolore	Calc. Tr.	83,66 83,49	9,89 10,03	

TABLEAU III

Acides α Phénylbutyriques 1 et 10
Acide 18 -

Composés	Formules	M	Eb/mm	$d_4^{20°}$	$n_D^{20°}$	F°	Aspect	ANALYSE	C %	H%	O%	N%
Acide 1	$C_{15}H_{22}O_2$	234,33	Eb 205208/17	-	1,5141	-	Huile incolore	Calc.	76,88	9,46	13,66	
								Tr	76,74	9,42	13,84	
Amide de 1	$C_{15}H_{23}ON$	233,34	-	-	-	79-80 * (F=80) (2)	Cristaux incolores (b-e)	calc	77,20	9,94		6,00
								Tr.	77,29	10,03		6,08
Acide 10	$C_{15}H_{22}O_2$	234,33	Eb 172-175/2	-	1,5120 (1)	-	huile incolore	Calc	76,88	9,46	13,66	
								Tr.	76,65	9,63	13,65	
Amide de 10	$C_{15}H_{23}ON$	233,34	-	-	-	108-109°	aiguilles incolores (b-e)	Calc	77,20	9,94		6,00
								Tr.	77,17	9,87		6,17
Acide 18	$C_{15}H_{20}O_3$	248,31			Produit de fusion pâteuse (79° - 113°) (b-e) de pureté non analytique.							

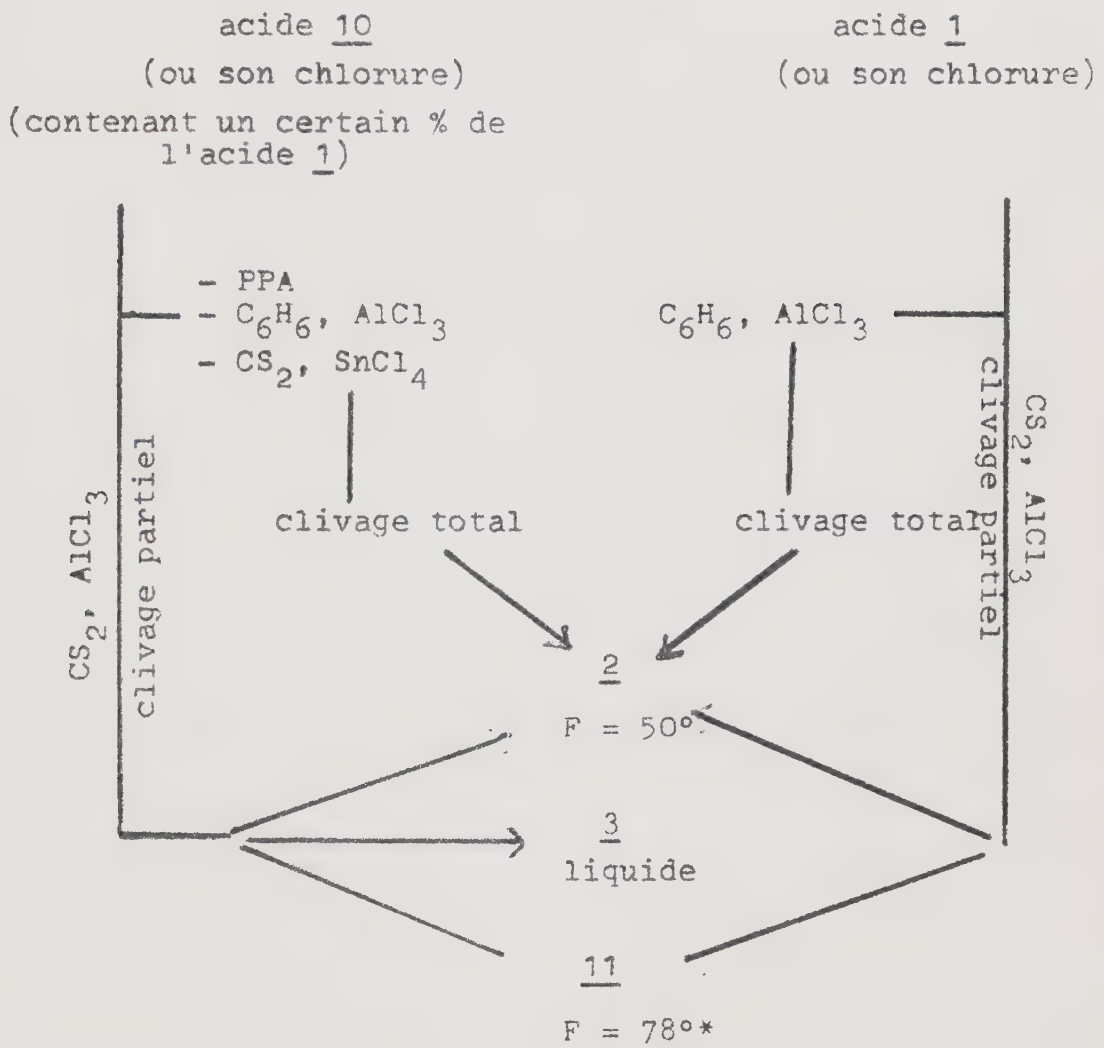
Ce dérivé fond instantanément vers 80° en se resolidifiant pour fondre finalement à 93°

x - TETRALONES SUBSTITUES ET LEURS DERIVES

Cétones-Dérivés	Formules	M	Eb/mm	F°	Aspect	ANALYSE				
							C %	H%	O %	N%
2	$C_{11}H_{12}O$	160,21	145-150/17	49 (50 (1))	paillettes incolorés (e)	Calc.	82,46	7,55	9,99	-
						Tr.	82,62	7,52	10,14	
Ox	$C_{11}H_{13}ON$	175,22		148	paillettes incolores (b-e)	Calc.	75,40	7,48	-	7,99
						Tr.	75,13	7,35	-	8,08
DNPh	$C_{17}H_{16}O_4N_4$	340,33		234 ,5	aiguilles orangées (a-b)	Calc.	59,99	4,74		
						Tr.	59,73	4,84		
SC	$C_{12}H_{15}ON_3$	217,26		266 (inst.) (233-235 (dec) (1)	aiguilles incolores (a)	Calc.	66,34	6,96		19,34
						Tr.	66,13	6,95		19,24
3	$C_{15}H_{20}O$	216,31	178/17		liquide incolore $20°1,001$; $20°1,545$ d_4 n_D 5	Calc.	83,28	9,32	7,40	
						Tr.	83,14	9,23	7,38	
11	$C_{15}H_{20}O$	216,31	185/17	78°	paillettes incolores(a-a^9)	Calc.	83,28	9,32	7,40	
						Tr.	83,31	9,29	7,70	
SC	$C_{16}H_{23}ON_3$	273,37	-	222°	paillettes incolores (a)	Calc.	70,29	8,49		
						Tr.	69,18	8,20		
DNPh	$C_{21}H_{14}O_4N_4$	386,35	-	275°	aiguilles orangées (a-f)	Calc.	63,62	6,10	14,13	
						Tr.	63,87	6,08	14,18	

d'après (2), la SC décrite à propos de la soi-disant tétralone 3 F 78° fondait à 223°

En conclusion, les résultats de cette étude sont ainsi résumés :



(* considéré à tort (1) comme étant la cétone 3)

Le comportement des acides 1 et 10 est donc identique vis à vis de la réaction de Friedel-Crafts et se fait, sous l'action de $AlCl_3$, avec clivage partiel dans le sulfure de carbone, avec clivage total dans le benzène. Ce dernier joue le rôle d'accepteur pour le radical tertiobutyle.

Ce travail a été rendu possible grâce à une aide accordée à l'un de nous (A. R.) par les Houillères du Bassin de Lorraine. Nous remercions Monsieur YZAMBERT, Directeur du Service de Recherches et Développement des H. B. L. de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ces recherches.

B I B L I O G R A P H I E

(1) Ng. Ph. BUU-HOI et P. CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., 1944, [5] 11, 349

(2) Ng. Ph. BUU-HOI et P. CAGNIANT, C. R., 1942, 214, 115

(3) P. CAGNIANT et D. CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., 1966, p. 3674

(4) D. A. PEAK et R. ROBINSON, J. Chem. Soc., 1936, p. 759

(5) J. B. SHOESMITH et J. F. McGECHEN, J. Chem. Soc., 1930, p. 2231

(6) M. BIALOBRZESKI, Ber. Deutsch. Chem. Ges, 1916, 49, p. 2403

(7) A. BAUR, Ber. Deutsch.Chem. Ges., 1891, 24, 2832

(8) M. J. SCHLATTER et R. D. CLARK, J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 361

(9) Ng. Ph. BUU-HOI et P. CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., 1942, [5] 9, 887

(10) BLANC, Bull. Soc. Chim., 1923, 33, 313

(11) RGKADESCH, J. Amer. Chim. Soc., 1944, 66 , 1207

(12) N. VAN MEURS, Rec. Trav. Chim., 1967, 86, 111

(13) J. A. BALLANTINE et C. T. PILLINGER, Tetrahedron, 1967, 23, 1691

(14) R. H. MARTIN, N. DE FAY et F. GEERTS EVRARD, Tetrahedron, 1964 20, 1505

(15) American Petroleum Project, 1944

(16) W. S. RAPSON et W. F. SHORT, J. Chem. Soc., 1923, p. 138

(17) H. A. SZYMANSKI, Interpreted Infrared Spectra, Plenum Press. NY 1964, 1, 94-95.

SECTION B

Clivage et migration du radical tertiobutyle au cours de la réaction de Friedel-Crafts en série thiophénique - II*- Synthèse du méthyl -1 oxo -4 tertiobutyl -3 tétrahydro -4,5,6,7 benzo (c) thiophène.

par Paul CAGNIANT, Alfred REISSE** et Denise CAGNIANT

Université de STRASBOURG

(Collège Scientifique Universitaire, Ile du Saulcy, METZ-Moselle)

Manuscrit reçu le 1968

La cyclisation des acides γ -thiénylbutyriques tertiobutylés est étudiée dans les conditions décrites dans le précédent Mémoire*, consacré à la même étude en série benzénique. En série thiophénique le clivage du radical tertiobutyle n'a lieu qu'en présence de benzène.

Dans le premier mémoire de cette série (1), nous avons montré que la cyclisation des acides γ -phénylbutyriques tertiobutylés (ou de leurs chlorures) se faisait avec un clivage plus ou moins partiel du radical tertiobutyle, même en absence de benzène.

---

* Partie I : Bull. Soc. Chim. sous presse

** Ce travail fait partie de la Thèse d'Ingénieur Docteur de Monsieur Alfred REISSE à soutenir prochainement.

Nous avons étendu cette étude à la série thiophénique de façon à comparer le comportement du radical tertiobutyle selon qu'il substitue un noyau benzénique ou thiophénique. Dans un premier temps nous n'envisageons que le cas des composés tertiobutylés en position -2 du thiophène ; la même étude relative aux tertiobutyl -3 thiophènes fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

Nous avons préparé le méthyl -1 oxo -4 tertiobutyl -3 tétrahydro -4,5,6,7 benzo (c) thiophène 10*, isologue sulfuré de la méthyl -5 tertiobutyl -8 tétralone -1 (1), à partir du méthyl -2 tertiobutyl -5 thiophène 2. Celui-ci est obtenu par condensation suivant Friedel-Crafts du méthyl -2 thiophène 1 avec le chlorure de butyle tertiaire, en présence de $AlCl_3$.

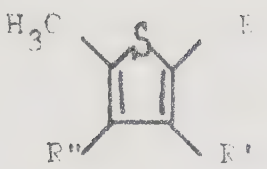
Cette réaction est loin d'être univoque et conduit à un mélange complexe dans lequel nous avons pu par distillation séparer les produits suivants :

- une première fraction (40 % environ) est constituée d'un mélange de 80 % de méthyl -2 tertiobutyl -5 thiophène 2 et de 20 % de méthyl -2 tertiobutyl -4 thiophène 3 [la séparation a été effectuée par CPV, avec piégeage pour identification spectrographique et analytique]

- une deuxième fraction (20 % environ) est constituée de ditertiobutyl -3,5 méthyl -2 thiophène 4.

---

* D'après la nomenclature du Ring Index RRI 1354



1 R = R' = R" = H

2 R = $_{t-}C_4H_9$ R' = R" = H

3 R = R" = H R' = $_{t-}C_4H_9$

4 R' = H R" = R = $_{t-}C_4H_9$

5 R = R' = R" = $_{t-}C_4H_9$

En fin de distillation on a isolé des traces d'un produit non identifié, vraisemblablement le méthyl -2 tri-tertiobutyl -3,4,5 thiophène 5 ainsi qu'une quantité considérable de résines indistillables. Le composé 2 avait déjà été préparé (2) de deux façons différentes : avec 10 % de rendement comme sous-produit de la réaction du chlorure de n-butyle sur le thioxène -2,5 et par action du pentasulfure de phosphore sur la diméthyl-6,6 heptanedione -2,5.

Nous avons étudié le comportement du composé 2 vis à vis de la réaction d'acylation de Friedel-Crafts, par condensation soit avec le chlorure d'acétyle, soit avec le chlorure -ester succinique.

Bien que les conditions aient été les mêmes dans les deux cas ($AlCl_3$, CS_2), nous avons constaté un comportement différent :

a) condensation de 2 avec le chlorure d'acétyle : l'acétylation a porté sur le méthyl -2 tertiobutyl -5 thiophène 2 brut qui contient de ce fait environ 20 % de l'isomère 3.

Des fractions de tête de distillation du produit d'acétylation on isole un composé liquide qui, d'après l'étude en RMN, se révèle comme un mélange complexe.

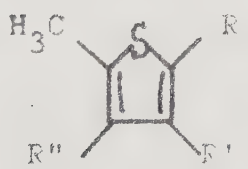
Nous relevons en effet les signaux correspondants :

- au mélange initial des composés 2 et 3 (en proportion notable)

- à la présence d'un composé tertiobutylé et acétylé, vraisemblablement l'acétyl-3 méthyl-2 tertiobutyl-5 thiophène 6 (acétylation de 2) en mélange avec une faible proportion d'acétyl-5 méthyl-2 tertiobutyl-4 thiophène 7 (acétylation de 3)

- à des traces du composé 8 décrit ci-dessous.

Ce mélange, obtenu en faible quantité, n'a pas été étudié plus avant. En effet le produit principal de la réaction est isolé à l'état cristallisé, pur, des fractions de distillations supérieures. Son spectre de RMN conduit à lui attribuer de façon certaine la structure 8 : diacétyl-3,5 méthyl-2 thiophène, (voir ci-après). Ce composé 8 étant le produit prépondérant, il est logique d'admettre qu'il provient de l'acétylation de 2 avec clivage du radical tertiobutyle, suivi d'une acétylation ultérieure sur la position 5 libérée. Il peut également se faire à partir de 3 par diacétylation en -3,5 accompagnée du clivage du tertiobutyle en -4.

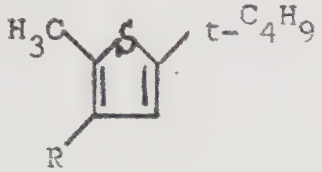


6 R = C_4H_9 (t-) R' = H R" = $COCH_3$

7 R = $COCH_3$ R' = C_4H_9 (t-) R" = H

8 R = R" = $COCH_3$ R' = H

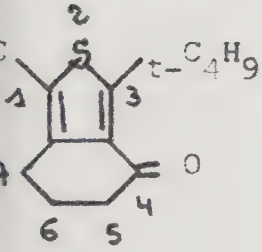
b) par contre, la condensation de 2 avec le chlorure ester méthylique succinique s'est faite sans clivage du radical tertiobutyle et a conduit à l'acide γ -(méthyl-2 tertiobutyl-5 thiényl -3)butyrique 11 par les intermédiaires successifs 9 : ester de l'acide β- (méthyl-2 tertiobutyl-5 thénoyl-3) propionique, et 10:(acide correspondant, obtenu par saponification de 9),réduit selon Wolff-Kishner-Minlon en l'acide 11



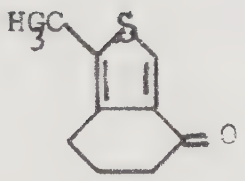
9 R = CO - $(CH_2)_2$ $COOCH_3$

10 R = CO - (CH_2) COOH

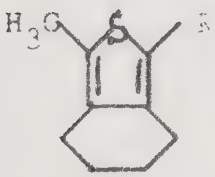
11 R = $(CH_2)_3$ COOH



12

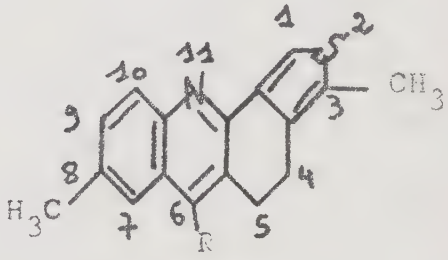


13



14 R = H

14 R = $COOH_3$



16 R = COOH

17 R = H =

La cyclisation du chlorure de l'acide 11, en présence de $SnCl_4$ et en solution dans le CS_2 donne sans réaction secondaire de clivage et avec un bon rendement le méthyl-1 oxo-4 tertiobutyl-3 tétrahydro-4,5,6,7 benzo [c] thiophène 12. La même cétone est obtenue également sans réaction de clivage mais avec une forte résinification par cyclisation du chlorure

avec $AlCl_3$ en solution dans le CS_2 ou par cyclisation de l'acide 11 lui-même sous l'action de l'acide polyphosphorique (PPA).

La cétone 12, comme son isologue benzénique,(1) ne donne aucun dérivé caractéristique du groupement cétonique ni aucune réaction de condensation avec l'isatine.

La cyclisation du chlorure de l'acide 11 en milieu benzénique et sous l'influence d'$AlCl_3$ donne par contre la réaction de clivage avec migration du radical tertiobutyle sur le benzène de façon quantitative : la cétone obtenue est alors le méthyl-1 oxo-4 tétrahydro-4,5,6,7 benzo [c] thiophène 13 avec production de tertiobutyl benzène. La réduction de 13 suivant Wolff-Kishner-Minlon conduit au méthyl-1 tétrahydro-4,5,6,7 benzo [c] thiophène 14, puis par acétylation en -3 à la cétone 15.

La cétone 13 donne, outre les dérivés caractéristiques habituels, la réaction de condensation suivant Pfitzinger-Borsche avec la méthyl-5 isatine : acide diméthyl-3,8 thiéno [3,4 - c] dihydro-4,5 acridine carboxylique -6 16 décarboxylé en diméthyl -3,8 thiéno [3,4 - c] dihydro -4,5 acridine 17*

De même que précédemment (1) nous avons établi les structures proposées à l'aide de la résonance magnétique nucléaire.

---

* Selon la nomenclature du Ring Index n° 4679

1°) Structure des thiophènes tertiobutylés*

Tableau I

Déplacements chimiques (σ ppm)* des dérivés tertiobutylés et acétylés du thiophène

H_3	H_4	H_5	CH_3 en -2	$C(CH_3)_3$	$CO-CH_3$
6,45 doublet de quadruplets 1 proton	6,50 d ($J_{3,4}$=3,4Hz) 1 proton	-	2,38 d (J = 0,8Hz) 3 protons	1,32 s 9 protons	-
6,66 m 1 proton	-	6,61 d (J = 1,6Hz) 1 proton	2,43 d (J = 0,8Hz) 3 protons	1,32 s 9 protons	-
-	6,50 s 1 proton	-	2,41 s 3 protons	1,28 s 18 protons	-
-	7,73 s 1 proton	-	2,71 s 3 protons	-	2,45 s 6 protons

* m = massif d = doublet s = singulet

Les spectres des composés 2 et 3 sont établis sur les produits séparés par chromatographie gazeuse.

méthyl-2 tertiobutyl-5 thiophène 2

Les protons thiophéniques constituent un système AB ($J_{3,4}$ = 3,4 Hz cf (3)). Par suite du couplage avec le groupement méthyle, l'un des doublets est en fait un doublet de quadruplets (J = 0,8 Hz) ; cette valeur de J se retrouve pour le doublet correspondant au groupement méthyle d'où l'attribution proposée : doublet σ = 6,5 ppm au proton H_4 et σ = 6,45 au proton H_3 , couplé au groupement méthyle en -2.

méthyl-2 tertiobutyl-4 thiophène 3

Les protons thiophéniques constituent encore un système AB dont seul l'un des doublets est nettement identifiable ($J_{3,5}$ = 1,6 Hz* cf (3)) σ = 6,61 ppm et attribué de ce fait au proton H_5 . L'autre proton H_3 par suite du couplage avec le groupement méthyle en 2 donne lieu à un massif mal résolu centré à 6,66 ppm. La constante de couplage $J_{H_3,\ CH_3}$ = 0,8 Hz est nettement mesurable à partir du signal du groupement méthyle.

A partir des spectres des composés 2 et 3, en tenant compte des valeurs établies par Gronowitz (4) pour les déplacements chimiques dans les thiophènes substitués en -2 ou en -3 par un méthyle, nous avons pu calculer une valeur approxi-

---

* cette valeur de J exclut une tertiobutylation en position -3 : on aurait dans ce cas $J_{4,5}$ = 4,9 - 5,8 Hz (3)

mative des déplacements chimiques* des protons thiophéniques lorsque l'on introduit un groupement tertiobutyle en -2 ou en -3 :

	thiophène-2 substitué		thiophène-3 substitué	
	3	4	2	4
K = $_{t-}C_4H_9$	+0,36	+0,28	+ 0,41	+ 0,07

ditertiobutyl-3,5 méthyl-2 thiophène 4

On remarque l'absence de couplage entre H_5 et le groupement méthyle ce qui, compte tenu des résultats de l'intégration (2 radicaux C_4H_9) prouve la structure proposée. L'application des paramètres ci-dessus conduit à calculer une valeur théorique de δH_4 = 6,43 en accord avec la valeur expérimentale de 6,50.

2°) Acétylation du méthyl-2 tertiobutyl-5 thiophène 2

diacétyl-3,5 méthyl-2 thiophène 8

l'absence de groupement tertiobutyle, l'absence de couplage pour les signaux des groupements méthyle et du proton thiophénique, le déplacement paramagnétique important de ce dernier, la présence de 6 protons de type CO - CH_3 justifient la structure proposée.

3°) Structure des cétones cycliques 12 et 13 et du composé 14

Précisons que la structure des acides 10 et 11 est parfaitement confirmée par leurs spectres de RMN :

---

* Le signe + indique un déplacement chimique vers les champs forts. Les valeurs utilisées pour les protons du thiophène non substitué sont 7,30 (Hα) et 7,10 (Hβ) (8).

10 H_3 6,91 (s) , CH_3 2,63 (s) , C_4H_9-t 1,33 (s)

11 H_3 6,43 (s) , CH_3 2,26 (s) , C_4H_9-t 1,30 (s)

on notera en particulier l'action déblindante du groupement carbonyle sur le méthyle et sur le proton thiophénique dans l'acide 10 et l'absence de couplage de ce dernier. L'acylation en -3 est donc univoque et nous n'avons pas isolé, dans ces essais, les dérivés correspondant à l'acylation de l'isomère 3 (de toutes façons ces derniers n'auraient pu donner lieu à cyclisation ultérieure).

De même en ce qui concerne les composés cétoniques cycliques :

	H_3	CH_3	$C(CH_3)_3$
12	-	2,27	1,43
13	7,66	2,35	-
14	6,65	2,25	-

La structure 12 est confirmée par la valeur du déplacement chimique du groupement méthyle $\sim$2,26 ou 2,28 ppm, dans toutes les thiénocyclénones de la série du thioxène-2,5 qui ont fait l'objet d'un récent Mémoire (5)7.

Quand à la cétone 13, le clivage est nettement mis en évidence , par l'absence de signal dû au groupement tertiobutyle et par l'obtention, pour un échantillon du produit brut, liquide, d'un spectre de RMN montrant nettement la superposition du spectre de la cétone 13 et de celui du tertiobutyl benzène.

La valeur de 7,66 pour le déplacement chimique du proton thiophénique est en accord avec les prévisions : dans le cas du dihydro-4,5 oxo-6 6H cyclopenta [c] thiophène (6) le proton correspondant a un déplacement de 7,64 ppm. Compte tenu de l'effet de blindage de +0,28 provoqué normalement par l'introduction du CH_3 en position 1 (4) ceci conduit à δH_3 calculé = 7,36. La valeur trouvée de 7,66, montre l'influence de la taille du cycle, à la fois sur la coplanéité du groupement carbonyle avec le noyau thiophénique et sa distance au proton intéressé : ce dernier facteur est responsable du déblindage accentué dans le cas de la cétone 13, résultat analogue à celui signalé par Martin (7) en série benzénique.

PARTIE EXPERIMENTALE

I - Tertiobutylation du méthyl-2 thiophène

Méthyl-2 tertiobutyl-5 thiophène 2
Méthyl-2 tertiobutyl-4 thiophène 3
Ditertiobutyl-3,5 méthyl-2 thiophène 4

(la description des composés 2, 3 et 4 figure au Tableau II)

Dans un ballon à 3 tubulures, muni d'une vive agitation, d'une ampoule à brome et d'un tube à $CaCl_2$, refroidi extérieurement par un bain de glace, on met 50 g de $AlCl_3$ finement pulvérisé et 400 ml de CS_2. On fait couler lentement le mélange de méthyl-2 thiophène 1 (100 g) et de chlorure de tertiobutyle (95 g). Au début, aucune réaction ne se produit, mais peu à peu celle-ci s'amorce pour devenir vigoureuse à la fin de l'addition. On laisse sous agitation encore 1 heure, puis décompose sur glace et HCl. Après traitements usuels une première rectification sous p-atmosphérique conduit au mélange de méthyl-2 tertiobutyl-4 et -5 thiophènespurs à 95 % :

Eb_{760} 198-202° (6,5 g soit environ 40 % de rendement), puis à une large fraction, recueillie entre 200 et 280°. Une

---

* Pour les différentes conditions expérimentales de détermination des constantes physiques et spectrographiques, de même que pour les abréviations utilisées, se reporter au Mémoire précédent (1)

rectification ultérieure conduit au mélange des isomères 2 et 3 analytiquement pur , mais leur séparation est impossible par distillation, même avec une colonne Widmer de 30 cm de hauteur. Elle a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse* :

la première fraction éluée (80 %) correspond au composé 2, la deuxième (20 %) à l'isomère 3. Les données du Tableau II sont établies à partir des produits piégés de la CPV, de même que les résultats spectrographiques :

2 : $\lambda_{max}^{alc.}$ 235-238 nm (log ε 3,91)

δ_s t-C_4H_9 1366 cm^{-1} , γ ** C - H 793 cm^{-1}

3 : $\lambda_{max}^{alc.}$ 234-236 nm (log ε 3,80)

δ_s t-C_4H_9 1366 cm^{-1} , γ ** C - H (864) 830 739 cm^{-1}

De la fraction 200-280° , on isole par rectification le composé ditertiobutylé 4 :

λ_{max}^{alc} 235 nm (log ε 3,98)

δ_s t-C_4H_9 1366 cm^{-1}, γ ** C - H 836 (865-818-793) cm^{-1}

Les réactions d'acylation ont été effectuées sur le mélange des isomères 2 et 3.

---

* Sur appareil Aerograph autoprep 700.
Colonne : silicone SE 30, longueur 3 m, diamètre 9,5 m
Températures utilisées : colonne 130°, injecteur 300°, détecteur 320°.
Débit du gaz porteur (hélium) : 60 ml (mn)

** Nous donnons ici toutes les bandes entre 900-650 cm^{-1} comprises dans le domaine des γ C - H aromatiques en soulignant les plus intenses : bande forte, bande moyenne, (bande très faible).

II - Acétylation du méthyl-2 tertiobutyl-5 thiophène

mélange d'acétyl (?) méthyl-2 tertiobutyl-5 (ou -4) thiophènes 6 et 7

diacétyl-3,5 méthyl-2 thiophène 8

(La description des composés 6, 7 et 8 figure au Tableau II)

La condensation de 2 avec le chlorure d'acétyle est effectuée à 0°, sous vive agitation, dans le CS_2 en présence de $AlCl_3$.

Le traitement usuel à conduit à l'isolement du mélange des produits mono acétylés 6 et 7 et du composé diacétylé 8:

ν C = O 1659 cm^{-1} (pastille KBr), γ CH 868 cm^{-1}

$\lambda_{max}^{alc.}$ (245 nm (log ε 4,52) et 290 nm (log ε 3,93)

Le spectre IR confirme le clivage du radical tertiobutyle

III - Condensation du méthyl-2 tertiobutyl-5 thiophène 2 avec le chlorure ester méthylique de l'acide succinique

Synthèses du méthyl-1 oxo-4 tétrahydro-4,5,6,7 benzo (c) thiophène 13 et de son dérivé tertiobutylé en -3, 12

(La description de tous les composés relatifs à ces synthèses figure au Tableau III pour la cétone 12 et au Tableau IV pour la cétone 13)

La condensation est effectuée au sein de CS_2 et en présence d'un excès de $AlCl_3$ comme catalyseur dans les conditions habituelles décrites par nous à maintes reprises, (sous vive

agitation d'abord à 0° puis, après addition du catalyseur, 4 heures à température ambiante). La suite des traitements habituels conduit, sans phénomène de clivage, successivement à l'ester 9 (rendt 72 %) à l'acide 10 (saponification de l'ester avec un rendt ~ quantitatif), à l'acide 1 (avec 84 % de rendt par réduction de Wolff-Kisnher-Minlon, en chauffant le mélange réactionnel, après avoir chassé l'eau pendant 12 heures). La cyclisation du chlorure de l'acide γ - (méthyl-2 tertiobutyl-5 phényl-3) butyrique 11 brut a été étudiée, de même que celle de son homologue benzénique (1) dans différentes conditions.

a) Cette réaction effectuée dans le CS_2, à 0° et avec $SnCl_4$ comme catalyseur conduit sans clivage à la cétone 12 (Tableau III :

cétone 12 : $\lambda_{max}^{alc.}$ 219 nm (log ε 4,01), 269 nm (log ε 4,05)
305 nm (log ε 3,40)

ν C = O 1676 cm^{-1} (CS_2)

b) La même réaction effectuée dans le benzène, à 0° et avec $AlCl_3$, conduit à un mélange de tertiobutyl benzène et de la cétone clivée 13 (Tableau IV) :

cétone 13 : $\lambda_{max}^{alc.}$ 215 nm (log ε 4,07) 265 nm (log ε 4,06)
300 nm (log ε 3,19)

ν C = O 1680 cm^{-1} (CS_2) 1672 cm^{-1} (KBr)

On notera l'identité du maximum d'absorption à 265-269 nm (log ε 4,05) dans les cétones 12, 13 et dans le diméthyl-1,3 oxo-7 tétrahydro-4,5,6,7 benzo (c) thiophène (5) [$\lambda_{max}^{alc.}$ 265 nm (4,04)]. L'introduction du radical tertiobutyle en -3

à proximité du carbonyle, de même que l'augmentation de la taille de la partie cyclénique (cf (5)), n'entraine pas une chute caractéristique de l'intensité de ce maximum comme c'est le cas en série benzénique (comparez l' α tétralone λ max 243 nm (log ε 4,06) à la méthyl-5 tertiobutyl-8 tétralone-1 (λ max 255 nm (log ε 3,87) (1)).

Cette diminution de la contrainte stérique en série thiophénique a permis l'obtention de l'oxime de la cétone 12 alors que son homologue benzénique n'a donné aucun dérivé caractéristique (1).

La réduction de 13 au moyen de la technique de Wolff-Kishner-Minlon a été effectuée dans les conditions usuelles, nous obtenons ainsi le méthyl-2 tétrahydro-4,5,6,7 benzo [c] thiophène 14 avec 81 % de rendement.

L'acétylation de 14 a été réalisée avec 70 % de rendement (CS_2, $AlCl_3$ à 0° puis à température ambiante, 2 heures avec agitation).

IV - Condensation de la cétone 13 avec la méthyl-5 isatine selon Pfitzinger

Acide diméthyl-3,8 thiéno [3,4-c] dihydro-4,5 acridine carboxylique-6 16 : poudre jaune pâle très peu soluble dans l'alcool, F inst. 320°

Analyse : $C_{18}H_{15}OSN$ (309,38) Calc. % N 4,53

Tr. % 4,39

Diméthyl-2,8 thiéno [3,4-c] dihydro-4,5 acridine 17 :

l'acide 16 est décarboxylé par chauffage sans catalyseur.

Paillettes nacrées, jaune pâle (alcool aqueux), F 137°

Analyse : $C_{17}H_{15}SN$ (265,37) Calc. % N 4,71

Tr. % 4,66

Picrate de cette base :

Cristaux jaune d'or assez stables (alcool absolu) F inst 251°

Analyse : $C_{23}H_{17}O_7SN_3$ (479,46) Calc. % N 8,77

Tr. % 8,83

Ce travail a été rendu possible grâce à une aide accordée à l'un de nous (A. R.) par les Houillères du Bassin de Lorraine. Nous remercions Monsieur YZAMBERT, Directeur du Service de Recherches et Développement des H. B. L. de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ces recherches.

TABLEAU II

Méthyl - 2 tertiobutyl - 4 et 5 thiophènes et dérivés d'acétylation

Composé	Formule	M	Eb°/mm	F° c	$d_4^{20°}$	$n_D^{20°}$	Aspect		ANALYSE		
									C %	H %	S %
2	$C_9H_{14}S$	154,27	78/16	-	0,947	1,4987	Liquide mobile incolore	Calc.	70,10	9,15	20,75
								Tr.	70,44	9,26	20,62
3	$C_9H_{14}S$	154,27	75/17	-	-	1,4966	Huile incolore	Calc.	70,10	9,15	20,75
								Tr.	70,34	9,22	20,63
4	$C_{13}H_{22}S$	210,38	126/17	-	0,928	1,5032	Huile incolore	Calc.	74,24	10,54	15,22
								Tr.	74,30	10,34	15,38
6-7	$C_{11}H_{16}OS$	196,31	130-132/17	-	-	-	Huile jaune	-	-	-	-
8	$C_9H_{10}O_2S$	182,23	170-172/18	92	-	-	cristaux incolores a-aq.	Calc.	59,33	5,53	17,56
								Tr.	59,25	5,53	17,39

TABLEAU III

Synthèse du Méthyl - 2 oxo - 4 tertiobutyl - 5 tétrahydro - 4, 5, 6, 7 benzo [c] thiophène 12

Composé	Dérivé	Formule	M	Eb °/mm	$d_4^{20°}$	$n_D^{20°}$	F° c	Aspect		ANALYSE C %	ANALYSE H %	ANALYSE N %	ANALYSE S %
9		$C_{14}H_{20}O_3S$	268,37	192-194/17	1,5215	1,090	-	Huile jaune	Calc.	62,67	7,51	-	11,92
									Tr.	62,67	7,51	-	11,93
	DNPh	$C_{20}H_{24}O_6SN_4$	448,49	-	-	-	91	Paillettes jaunes (a)	Calc.	54,57	5,39	12,50	-
									Tr.	53,74	5,48	12,58	-
10		$C_{13}H_{18}O_3S$	254,34	-	-	-	108	Paillettes incolores (b. e)	Calc.	61,40	7,14	-	12,58
									Tr.	61,70	7,25	-	12,36
11		$C_{13}H_{20}O_2S$	240,34	196-197/18	-	-	56	Paillettes incolores (e)	Calc.	64,98	8,39	-	13,31
									Tr.	64,93	8,30	-	13,30
	Amide	$C_{13}H_{21}OSN$	239,38	-	-	-	78	Paillettes onctueuses incolores (b. e)	Calc.	65,24	8,85	5,85	-
									Tr.	65,35	8,94	5,95	-
12 *		$C_{13}H_{18}OS$	222,34	175/16	-	-	52	Paillettes nacrées incolores (a - aq.)	Calc.	70,24	8,16	-	14,38
									Tr.	70,00	8,10	-	14,25
	oxime	$C_{13}H_{19}OSN$	237,36	-	-	-	121	Paillettes incolores (e)	Calc.	65,80	8,07	5,90	
									Tr.	65,88	8,17	5,94	
	DNPh	n'a pas donné de DNPh											

* par projection sur plaque chauffante, aucune odeur caractéristique n'a été relevée (à ce propos les références 9-11)

TABLEAU IV

Synthèse du méthyl - 1 oxo - 4 tétrahydro - 4, 5, 6, 7 benzo [C] thiophène et de ses dérivés.

Composé	Dérivé	Formule	M	E °/mm	$d_4^{20°}$	$n_D^{20°}$	F° C	Aspect		ANALYSE C %	H %	O %	S %	N %
13		$C_9H_{10}OS$	166,24	157-158/17			49-50	Paillettes onctueuses incolores (e)	Calc.	65,05	6,07	9,63	19,26	
									Tr.	65,43	6,21	9,66	19,05	
	oxime	$C_9H_{11}OSN$	181,26				113	Paillettes incolores (b - e)	Calc.	54,66	6,12			7,73
									Tr.	60,19	6,21			7,61
	DNPh	$C_{15}H_{14}O_4SN_4$	346,36				275 inst.	Paillettes rouge-sang (a - b)	Calc.	52,08	4,08			16,18
									Tr.	52,58	4,04			15,92
14		$C_9H_{12}S$	152,26	105/18	1,066	1,5581		Liquide incolore d'odeur pétrolée	Calc.	71,02	7,95			21,03
									Tr.	71,98	7,88			20,65
15		$C_{11}H_{14}OS$	194,24	175-176/18			57	Paillettes incolores (e)	Calc.				16,45	
									Tr.				16,63	
	oxime	$C_{11}H_{15}OSN$	209,31				111	Paillettes incolores	Calc.					6,69
									Tr.					6,60
	DNPh	$C_{17}H_{18}O_4N_4S$	374,42				155 inst.	Paillettes violacées (a - b.)	Calc.					14,97
									Tr.					14,87
Tertiobytyl benzène de clivage				65-66/18		1,5931		spectres I R et R M N identiques à ceux d'un échantillon authentique.						

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. CAGNIANT, A. REISSE et D. CAGNIANT, Bull. Soc. Chim, sous press

(2) N. MESSINA et E. V. BROWN, J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, p. 920

(3) R. A. HOFFMAN et S. GRONOWITZ, Arkiv för Kemi, 1960, p. 563

(4) S. GRONOWITZ et R. A. HOFFMAN, Arkiv för Kemi, 1960, p. 539

(5) D. CAGNIANT, P. CAGNIANT et G. MERLE, Bull. Soc. Chim., 1968, p.3815

(6) D. W. MacDOWELL, T. B. PATRICK, B. K. FRAME et D. L. ELLISON, J. Org. Chem., 1967, 32, p. 1226

(7) R. H. MARTIN, N. DEFAY et F. GEERTS-EVRARD, Tetrahedron, 1964, 20, p. 1505

(8) Varian - High resolution Spectra Catalog, 1963, n° 52

(9) Ng.P. BUU-HOI et P. CAGNIANT, C. R. Acad. Sci., 1942, 214, 115

(10) Ng.P. BUU-HOI, V. BELLAVITA, A. RICCI et D. BALUCANI, Bull. Soc. Chim., 1966, p. 1210

(11) A. RICCI et Ng.P. BUU-HOI, Bull. Soc. Chim., 1967, p. 3635

IVème Partie

Quelques exemples d'application de la spectrographie de RMN à la détermination de la structure de benzènes polysubstitués.

SECTION B

Quelques exemples d'application de la spectrographie de RMN à la détermination de la structure de benzènes polysubstitués.

par Denise CAGNIANT, Alfred REISSE*et Paul CAGNIANT

Université de STRASBOURG
Collège Scientifique Universitaire, Ile du Saulcy, METZ (Moselle)

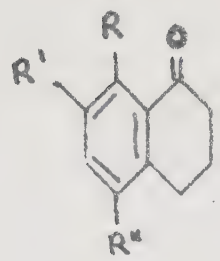
Manuscrit reçu le 1968

Disposant d'une série de composés benzéniques polysubstitués, les auteurs envisagent la spectrographie de RMN comme moyen de détermination de leur structure notamment par application de la règle d'additivité de l'influence des substituants sur les déplacements chimiques.

Au cours d'une étude consacrée à la condensation des acyl cyclohèxènes avec les α -tétralones (1,2,3) nous avons été amenés à envisager la préparation d'un certain nombre d'α-tétralones diversement substituées sur le noyau benzénique.

---

* Ce travail fait partie de la Thèse de Docteur Ingénieur de Monsieur Alfred REISSE à soutenir prochainement.



	R	R'	R"	Référence
1	H	H	CH_3	(4)
2	CH_3	H	CH_3	(4)
3	isoC_3H_7	H	CH_3	(4)
4	t-C_4H_9	H	CH_3	(4)
5	isoC_3H_7	O-CH_3	CH_3	(5)
6	t-C_4H_9	O-CH_3	CH_3	(6)
7	CH_3	H	O CH_3	(7)
8	H	O-CH_3	CH_3	(8)
9	t-C_4H_9	H	O CH_3	(9)

Nous avons récemment décrit la préparation des méthyl -5 1, diméthyl -5,8 2, isopropyl -5,8, 3, et tertiobutyl -5,8 4 tétralone -1 (4). Celles des isopropyl -8 méthoxy -7 méthyl -5 5, méthoxy -5 méthyl -8 7, et méthoxy -7 méthyl -5 8 tétralone -1 ont été effectuées selon les données de la bibliographie (5,7,8). Il en est de même pour la synthèse de la méthoxy -7 méthyl -5 tertiobutyl -8 tétralone -1 6 déjà décrite par Ng. Buu-Hoi et P. Cagniant (6), comme fondant à 57°. Nous avons, par le même processus, obtenu effectivement un échantillon présentant les mêmes caractéristiques, mais dont nous avons pu prouver -résultats analytiques et spectrographiques à l'appui- qu'il s'agit en fait de la tétralone 8

[F 57-57°,5 cf (8)] résultant du clivage du radical tertiobutyle. Ce clivage se produit au cours de la bromuration par PBr_3 de l'alcool α-[méthoxy-4 méthyl-2 tertiobutyl-5 phényl] propylique 29.

Les essais de synthèse de la méthoxy -5 tertiobutyl-8 tétralone-1 9 se sont soldés par un échec ce qui confirme les résultats antérieurs (9).

Au cours de ces différentes synthèses nous avons été amenés à préparer un certain nombre de composés benzéniques polysubstitués par des groupements R divers :

R : groupements alcoyles (CH_3, $_{iso}C_3H_7$, $_{t-}C_4H_9$)

R : Br , OCH_3, CH_2Cl

R : $(CH_2)_n COOH$ (n variant de 1 à 4)

Le problème de la détermination univoque de la position de substitution du noyau benzénique au cours des différentes réactions de base envisagées [bromuration , chlorométhylation, etc...] s'est posé à maintes reprises.

L'utilisation de la spectrographie infrarouge s'est révélée souvent assez aléatoire, dans le cas notamment de tétra et pentasubstitutions du noyau aromatique.

Nous avons donc examiné les possibilités de la spectrographie de RMN comme moyen d'identification de la substitution du noyau benzénique dans les composés étudiés [ceci nous a permis notamment de mettre en évidence le clivage du radical tertiobutyle au cours de la synthèse de la tétralone 6].

Cette utilisation de la RMN est basée sur l'application des règles d'additivité préconisées par de nombreux auteurs dans le cas notamment de composés benzéniques disubstitués (10,13) , trisubstitués (10,11,13,14) , tétrasubstitués (10,13) , pentasubstitués (13) et de divers composés phénoliques (12). On trouvera notamment dans la référence (12) une mise au point récente des différents travaux parus sur cette question.

Prouver une structure par comparaison des valeurs observées pour les déplacements chimiques des protons aromatiques avec celles calculées, en faisant intervenir les différents paramètres caractéristiques de chaque substituant, nécessite en premier lieu le choix de ces paramètres. Or on se trouve en présence d'un certain nombre de données bibliographiques concernant l'influence d'un substituant donné sur les déplacements chimiques du proton en ortho (So), méta (Sm) et para (Sp), valeur établies par leurs auteurs dans des séries bien définies et qu'il n'est pas toujours justifié de transposer d'une série à l'autre.

Il suffit pour s'en rendre compte d'examiner les quelques valeurs ci dessous.

Déplacements chimiques (par rapport au benzène) des protons en o, m, p des substituants R

R	So	Sm	Sp	
CH_3	+ 0,17	+ 0,13	+ 0,17	(10)
	+ 0,15	+ 0,10	+ 0,10	(12)
	+ 0,20	+ 0,13	+ 0,20	(13)
	+ 0,10	+ 0,10	+ 0,10	(15)*
$HC(CH_3)_2$	+ 0,16	+ 0,09	+ 0,17	(13)
	0,00	0,00	0,00	(12)
$C\equiv$	- 0,02	+ 0,09	+ 0,18	(13)
$O\,CH_3$	0,45	+ 0,10	+ 0,40	(12)
	+ 0,42	+ 0,10	+ 0,33	(10)
	+ 0,23	+ 0,23	+ 0,23	(15)**
CH_2Cl	0,00	0,00	0,00	(15)**
Br	- 0,10	0,00	0,00	(12)
	- 0,22	+ 0,11	0,06	(10)

Nous avons utilisé pour les radicaux alcoyles les valeurs établies par Van Meurs (13) à partir de dialcoyl -1,4 et tri alcoyl -1,3,5 benzènes, pour les radicaux $O\,CH_3$ et Br celles de Ballantine (12) et avons déterminé d'après nos résultats les paramètres du radical CH_2Cl dans le cas de benzènes polysubstitués.

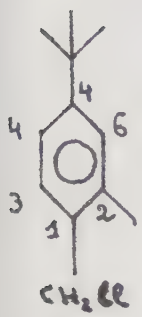
Nous présentons les résultats obtenus dans les domaines suivants :

---

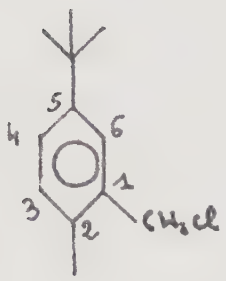
* Un signe + indique un déplacement diamagnétique par rapport au benzène (δ_{H} = 7,26 ppm dans nos conditions expérimentales)
Un signe - indique un déplacement paramagnétique par rapport au benzène

** Valeurs établies dans le cas de benzènes monosubstitués

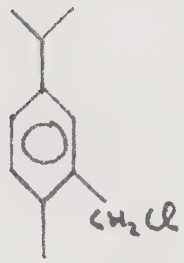
1°) Détermination de la position de chlorométhylation



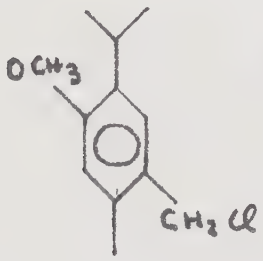
10



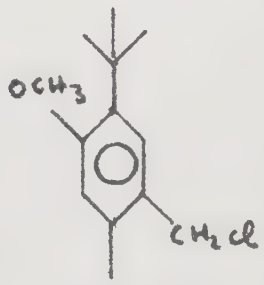
11



12



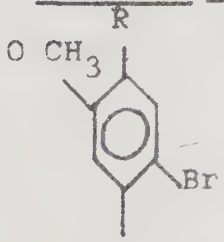
13



14

- du tertiobutyl-4 toluène (composé obtenu 11)
- du tertiobutyl-3 toluène (composé obtenu 10)
- de l'isopropyl-4 toluène (composé obtenu 12)
- du méthoxy -3 isopropyl-4 toluène (composé obtenu 13)
- du méthoxy -3 tertiobutyl-4 toluène (composé obtenu 14)

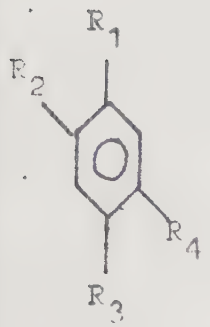
2°) Détermination de la position de bromuration des méthoxy-3 isopropyl-4 et méthoxy-3 tertiobutyl-4 toluènes, composés 15 et 16



15 R = $_{iso}C_3H_7$

16 R = $_{t-}C_4H_9$

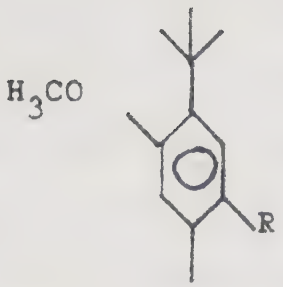
3°) Influence apportée par la valeur de n dans les groupements R = $(CH_2)_n$ COOH sur les déplacements chimiques des protons benzéniques dans les composés suivants :



17	$R_1 = {}^tC_4H_9$	$R_2 = H$	$R_3 = CH_3$	$R_4 = (CH_2)_nCOOH$	n = 2
18	-	-	-	-	n = 3
19	$R_1 = {}^tC_4H_9$	$R_2 = H$	$R_3 = (CH_2)_nCOOH$	$R_4 = CH_3$	n = 2
20	-	-	-	-	n = 3
21	-	-	-	-	n = 4
22	$R_1 = {}^tC_4H_9$	$R_2 = OCH_3$	$R_3 = CH_3$	$R_4 = (CH_2)_nCOOH$	n = 1
23	-	-	-	-	n = 2
24	$R_1 = H$	$R_2 = OCH_3$	$R_3 = CH_3$	$R_4 = (CH_2)_nCOOH$	n = 3

4°) Clivage du radical tertiobutyle au cours de la synthèse de la tétralone 6, intervenant lors du passage de l'acide 23 à l'acide 24 .

Nous avons résumé dans le schéma ci-dessus les synthèses effectuées au cours de notre tentative de préparation de la méthoxy -7 méthyl -5 tertiobutyl -8 tétralone -1 6 , le point de départ étant le composé chlorométhylé 14



14 ($R = CH_2Cl$) — KCN, Δ 6h →
- milieu hydroacétonique → 25 ($R = CH_2-CN$) — Δ 48h, KOH, hydroalcoolique → 22 ($R = CH_2-COOH$)
- milieu hydroalcoolique → 25a ($R = CH_2-O-C_2H_5$)

14 — synthèse malonique → 28 ($R = CH_2-CH(COOC_2H_5)_2$) — a) KOH, b) Δ, $-CO^2$ → 23 ($R = (CH_2)_2\ COOH$)

23 — $LiAlH_4$ → 29 ($R = (CH_2)_3OH$) — a) PBr_3, b) KCN^3, c) hydrolyse →
- 30 ($R = (CH_2)_3COOH$)
- 24 — a) $SOCl_2$, b) $SnCl_4$, CS_2 → 8

25 — aldéhyde naphtoïque, KOH, alcoolique → 26 ($R = -C(CN) = CH - C_{10}H_7$ (α))

25 — aldéhyde vératrique, KOH, alcoolique → 27 ($R = -C(CN) = CH-C_6H_4-OCH_3$)

I - Structure des composés chlorométhylés 10, 11, 12, 13 et 14

La chlorométhylation des tertiobutyl -3 et tertiobutyl -4 toluènes a été décrite dans un précédent Mémoire (4) celle du p - cymène a été effectuée selon (19). La position des groupements CH_2Cl est vérifiée par les séries de synthèse effectuées (4) aux dépens des chlorométhylés 10, 11 et 12 conduisant aux tétralones correspondantes.

Les paramètres So et Sm du radical CH_2Cl ont été établis à partir de 10, composé pour lequel l'attribution des protons aromatiques ne soulève aucune difficulté : singulet à 7,20 ppm pour les 3 protons.

$\mathcal{E}$: Effet total des substituants sur le déplacement chimique du proton considéré par rapport aux protons benzéniques

$$\mathcal{E} = 7,26 - 7,20 = + 0,06$$

pour H_3 et H_5 $\mathcal{E} = -0,02 + 0,20 + Sm$ d'où $Sm = -0,12$

pour H_6 $\mathcal{E} = + 0,09 + 0,13 + So$ d'où $So = - 0,16$

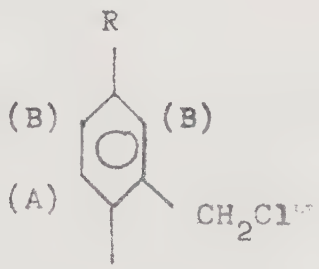
Dans le cas du composé 11 les protons aromatiques donnent lieu à un ensemble de signaux assez mal définis (les δ ppm indiqués (4) 7,13 (1H) et 7,23 (2H) correspondent au centre des deux massifs que constituent ces singnauxet ne sont que des valeurs très approximatives).

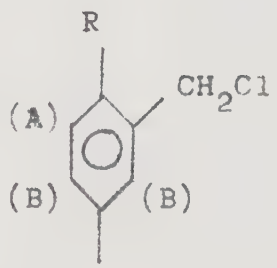
Toujours est-il que par application de la règle d'additivité et compte tenu des paramètres So et Sm de CH_2Cl calculés ci-dessus,

on peut effectivement prévoir pour le composé 11, et contrairement à son isomère 10, des déplacements chimiques différents pour les protons H_3 et H_6 (δH_6 7,31 , δH_3 7,09) : ceci permet l'attribution des massifs décrits (TAbleau I). Les déplacements chimiques δH_4 et δH_6 , très voisins, conduisent à admettre des valeurs analogues pour les paramètres So et Sp du groupement CH_2Cl.

On remarquera qu'une telle similitude des paramètres So et Sp se retrouve dans le cas des radicaux CH_3 , $_{iso}C_3H_7$ et méthoxy. Seul fait exception le radical $_{t-}C_4H_9$ dont l'encombrement stérique provoque le déblindage particulier des protons en ortho.

Il en résulte l'impossibilité par RMN de décider entre les structures a et b :





R = $_t C_4H_9$	11a	11b
R = $_{iso} C_3H_7$	11a	12b

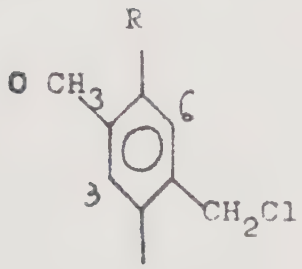
le système AB_2 (très net pour 12) rend compte aussi bien de l'une ou de l'autre substitution.

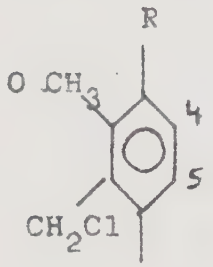
La position de chlorométylation du p-cymène est donc confirmée uniquement par l'obtention de la tétralone 3.

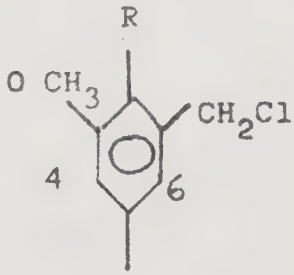
Par contre la détermination de la substitution dans les composés 13 et 14, résultant respectivement de la chlorométhylation des éthers méthyliques du thymol et du tertiobutyl -4 m. crésol

est immédiate [la structure 13a avait été proposée par Quelet (17) et par analogie nous attendions la structure 14a].

D'une part la constante de couplage entre les deux protons aromatiques est nulle ou très faible ce qui exclut les structures b







R = $_{iso}C_3H_7$	13a	13b	13c
R = $_{t-}C_4H_9$	14a	14b	14c

D'autre part le calcul prévoit pour

13a δH_6 7,03 δH_3 6,64 , pour 13c δH_6 6,73 δH_4 6,68

14a δH_6 7,21 δH_3 6,64 , pour 14c δH_6 6,73 δH_4 6,68

Les valeurs observées (Tableau I) confirment les structures 13a et 14a.

II - Bromuration des méthoxy -3 isopropyl -4 et méthoxy -3 tertiobutyl -4 toluènes

Composés 15 et 16

La bromuration de l'éther méthylique du thymol a été étudiée par Courtot (18) qui a prouvé la structure 15a. Par analogie, Buu-Hoï et P. Cagniant (6) avaient attribué au produit de la bromuration de l'éther méthylique du tertiobutyl -4 m. crésol la structure 16a.

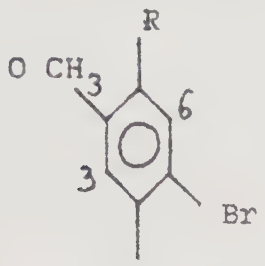
TABLEAU I

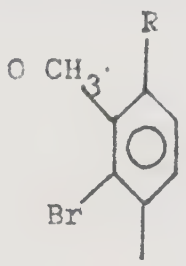
δ_H (ppm) dans les composés chlorométhylés 10,11,12,13, et 14 et les dérivés bromés 15 et 16.

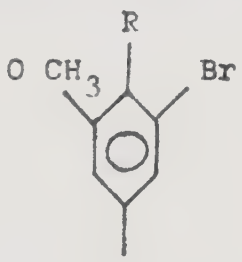
(s = singulet ; d = doublet ; m ; massif , la valeur indiquée correspondant au centre de ce massif)

		H aromatiques			CH_2Cl	O CH_3	$CH <$	CH_3	iso C_3H_7	t-C_4H_9
10		H_3	H_5	H_6						
		7,20 (s)	7,20(s)	7,20(s)	4,56(s)			2,38(s)	-	1,28(s)
11		H_3	H_4	H_6						
	Observé	7,13 (m)	7,23(m)	7,23(m)	4,53(s)	-		2,36(s)	-	1,28(s)
	Calculé	7,09	7,31	7,31						
12	Observé	7,08 (m)	6,96(m)	6,96(m)	4,43(s)	-		2,25(s)	1,21(d)	-
	Calculé	7,09	7,13	7,13			2,85*(m)		($J = 7\ H_z$)	
		H_3	H_6							
13 a	Observé	6,53	7,00							
	Calculé	6,64	7,03		4,48(s)	3,76(s)	3,21*(m)	2,35(s)	1,17(d) ($J = 7\ H_z$)	-
14 a	Observé	6,61	7,10		4,50(s)	3,83(s)	-	2,36(s)	-	1,33(s)
	Calculé	6,64	7,21							
		H_3	H_6							
15 a	Observé	6,60	7,20	-	-	3,75(s)	-	2,30(s)	1,13(d)	-
	Calculé	6,52	6,97						($J = 7\ H_z$)	
		H_3	H_6							
16 a	Observé	6,66	7,28		-	3,80(s)	-	2,31(s)	-	1,30(s)
	Calculé	6,52	7,15							

Les spectres de RMN des composés bromés obtenus selon ces auteurs confirment les attributions proposées (Tableau I)







R = iso C_3H_7	15a	15b	15c
R = t C_4H_9	16a	16b	16c

[les structures 15b et 16b sont exclues par absence de couplage Jo. En faveur des structures 15a et 16a nous avons le couplage Jpwo et les valeurs calculées pour les δ H aromatiques. Pour les deux structures 15c et 16c les δ H calculées seraient de 6,67 et 6,52 ppm]

III - Influence des substituants R = $(CH_2)_n$ COOH

Les différents acides dont nous disposons, 17 à 24, dérivent des dérivés chlorométhylés de structure connue d'après le §1.

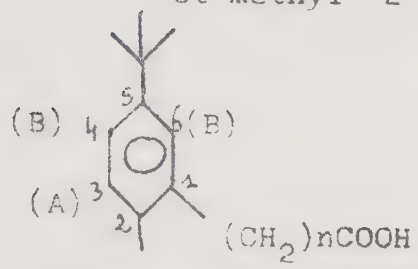
La position de la chaine R = $(CH_2)_n$ COOH est donc déterminée ce qui permet en retour d'en calculer les paramètres, dans tous les cas où les spectres permettent l'évaluation des δ H aromatiques.

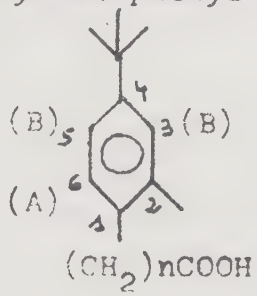
Le Tableau II résume les attributions proposées.

L'acide β [méthyl-2 tertiobutyl -4 phényl] propionique 19 se caractérise, de même que le composé chlorométhylé 10, par un

Tableau-II

δ H (ppm) dans la série des acides méthyl -2 tertiobutyl -5 et méthyl -2 tertiobutyl -4 phényl carboxyliques





17 n = 2
18 n = 3

19 n = 2
20 n = 3
21 n = 4

	H aromatiques	CH_2	CH_3	$t\text{-}C_4H_9$
17	H_3 H_4 H_6 AB_2 centré à 7,20	2,75 ($m\text{-}A_2B_2$)	2,26 (s)	1,26 (s)
18	massif à allure de doublet centré à 7,05	2,43 (m) 1,66 (m)	2,26 (s)	1,26 (s)
19	H_3 H_5 H_6 7,08(s) 7,08(s) 7,08(s)	2,71 (m)	2,30 (s)	1,26 (s)
20	massif à allure de doublet pour les 3 protons, centré à 7,10	2,51 (m) (4H) 1,90 (m) (2H)	2,27 (s)	1,26 (s)
21	idem 7,05	2,43 (m) (4H) 1,67 (m) (4H)	2,26 (s)	1,26 (s)

singulet pour les trois protons aromatiques.

Ceci permet d'établir les paramètres S_o = - 0,04 et S_m = 0,00 pour R = $(CH_2)_n$ COOH (n = 2). On remarquera (planche 1) que dans le cas des acides 20 et 21 une valeur moyenne approximative peut être obtenue à partir des spectres, pour les δ H aromatiques, conduisant respectivement à S_o = - 0,06 , 0,01 et S_m = -0,02 , + 0,03 (n = 3 et 4).

On peut conclure que, par suite de l'influence de l'effet - I du carboxyle, les paramètres relatifs aux substituants R = $(CH_2)_n$ COOH sont pratiquement nuls. Les déplacements chimiques des protons aromatiques sont uniquement sous la dépendance des effets des radicaux méthyle et tertiobutyle.

Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les indications fournies par le calcul (avec $S_o = S_m = 0$ pour R = $(CH_2)_n$COOH). Mais, de même que dans le cas des composés chlorométhylés 10 et 11 correspondants, le problème inverse : détermination de la position de la chaîne par application de la règle d'additivité est impossible. Dans les deux cas on obtient le même système AB_2.

Par contre, ce problème est immédiatement résolu dans le cas des acides méthoxylés 22 et 23 (Tableau III).

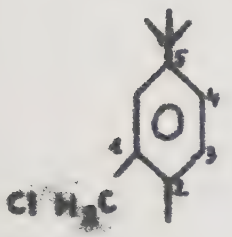
IV - Clivage du radical tertiobutyle au cours de la synthèse de la tétralone 6

PLANCHE I

δ H aromatiques des couples d'isomères

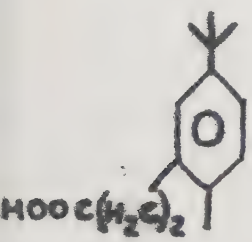
10 - 11, 17 - 19, 18 - 20.

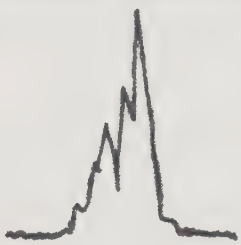
11



10

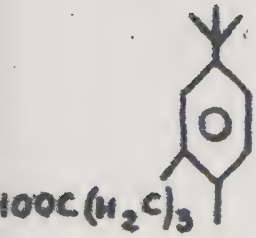
17





19

18

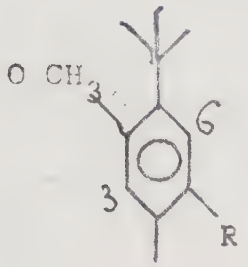


20

21

Tableau III

δ H (ppm) dans la série des acides méthoxy -4 méthyl -2 tertiobutyl-5 phényl carboxyliques



R = $(CH_2)_n$ COOH

22 n = 1
23 n = 2
24 n = 3

	H aromatiques			OCH_3	CH_2	CH_3	C_4H_5
22	H_3		H_6				
observé	6,58 (s)		6,98(s) $J_{3,6} = 0$	3,80 (s)	3,48 (s)	2,26 (s)	1,31 (s)
calculé	6,52		7,05				
23 observé	6,58 (s)		6,96 (s) $J_{3,6} = 0$	3,78 (s)	2,68 ($m-A_2B_2$)	2,25 (s)	1,30 (s)
calculé	6,52		7,05				
24	H_3	H_5	H_6	3,71 (s)	2,45(4H)(m) 1,93(2H)(m)	2,25(s)	-
	système AB_2 d'où approximativement						
observé	6,88	6,58	6,85				
calculé	6,61	6,61	7,03				

Le clivage du radical $_{t-}C_4H_9$ lors du passage de 23 à 24 est évident d'après le tableau III.

Le spectre de RMN de la tétralone 8 obtenue confirme la structure :

δ H aromatiques = système AB δ H_8 7,23 (d) δ H_6 6,71 (d)

$J_{6,8}$ = 2,5 Hz

(calculé* δ H_8 7,33 δ H_6 6,71)

O CH_3 : 3,60 ppm (s) CH_3 : 2,21 ppm (s)

En conclusion, lorsque le noyau benzénique est trisubstitué par des groupements alcoyles d'influence voisine, la règle d'additivité est incapable dans les cas étudiés, de donner une indication précise *a priori* sur la position des substituants. Par contre elle permet de définir cette position dans les cas de noyaux benzéniques tétra et pentasubstitués surtout en présence d'eun radical à effet très prononcé comme le radical méthoxy.

---

* l'attribution proposée pour les protons aromatiques résulte de l'intervention du paramètre S_o = + 0,45 du radical O CH_3 sur les valeurs récemment indiquées pour les δ H aromatiques de la méthyl-5 tétralone-1 1 (4) [δ H_6 = δ H_7 = 7,16 ppm δ H_8 = 7,78 ppm] De même la valeur trouvée pour δ H_6 dans le cas de la tétralone 5 (6,70 ppm (s)) est en excellent accord avec l'application des paramètres S_o (O CH_3) et S_m ($_{iso}$ C_3H_7) au proton correspondant de la tétralone 1 (valeur calculée pour δ H_6 6,62).

De toutes façons, il est évident qu'il ne faut pas chercher un accord absolu entre les valeurs trouvées et calculées pour les déplacements chimiques.

Signalons enfin qu'en spectroscopie infrarouge la trisubstitution -1,2,4 du noyau benzénique se caractérise dans les composés 10, 11 et 12 par une bande forte δ C - H à 824-828 cm^{-1} accompagnée d'une bande plus faible à 880-890 cm^{-1} (cf (20)). Quand à la tétrasubsitution -1,2,4,5 (composés 13 à 23) elle donne lieu à une bande forte δ CH à 840-845 cm^{-1} (également accompagnée d'une bande Plusfaible à 890 cm^{-1}). Cette valeur (840-845 cm^{-1}) est dans le domaine généralement attribué à la tétrasubstitution -1,2,3,5 (20) ce qui rend en l'occurence la spectrographie IR inutilisable pour décider entre ces deux types de substitution.

PARTIE EXPERIMENTALE

Pour les conditions de déterminations spectrographiques et celles des constantes physiques se reporter à nos Mémoires antérieurs en particulier (2).

Abréviations utilisées dans les tableaux :

a : éthanol ; b : benzène ; e : éther de pétrole

I - Chlorométhylation de l'éther méthylique du tertiobutyl - 4 m. crésol

Pour la préparation des composés chlorométhylés 10, 11, 12 et 13 on se reportera aux références (4), (19) et (17).

Nous décrivons ici la synthèse du chlorométhyl -1 méthyl -2 méthoxy -4 tertiobutyl -5 benzène 14.

a) Ether méthylique du tertiobutyl -4 m. crésol

Parmi les nombreuses méthodes connues de préparation de cet éther, la meilleure à notre avis est celle indiquée dans un brevet allemand (21) et déjà utilisée par Buu-Hoï et P. Cagniant (5) :

condensation de l'alcool butylique tertiaire avec l'éther méthylique du m. crésol en présence de H_2SO_4 concentré ; le rendement est de 50 % sans trace du composé isomère, éther méthylique du tertiobutyl -6 m. crésol.

La condensation du chlorure de butyle tertiaire avec l'éther méthylique du m. crésol en présence de fer, décrite par Krausz (22) donnerait un rendement supérieur mais conduirait au mélange de ces éthers isomères.

b) chlorométhylation de cet éther

chlorométhyl -1 méthyl -2 méthoxy -4 tertiobutyl -5 benzène 14.

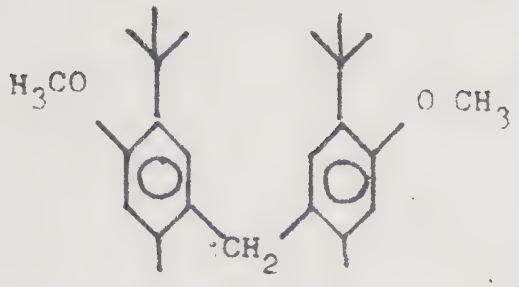
Nous avons utilisé la technique décrite par Quelet(17) pour l'éther méthylique du thymol (rendement optimum d'environ 45 %). On récupère environ 20 % de l'éther de départ, le reste étant constitué par des résines cassantes.

Constante du composé 14 :

Pb_{14} 155° , liquide incolore cristallisant peu à peu à la glacière, paillettes incolores (éther de pétrole), F 72°, vésicant pour la peau et les muqueuses, doit être manipulé avec précaution

		C	H	Cl
Analyse $C_{13}H_{19}O$ Cl (226,74), %	calculé	68,85	8,44	15,63
	trouvé	68,83	8,46	15,46

En prolongeant le passage d'HCl gazeux au delà du temps normal (17) nous avons isolé un autre composé, le bis- (méthoxy -4 méthyl -2 tertiobutyl -5 phényl)- méthane dont le rendement peut atteindre 30 % au détriment du composé chlorométhylé 14 (obtenu alors avec seulement 15 % de rendement).



Rb_2 175-180°, huile cristallisant rapidement, cristaux incolores (alcool), F 100°

		C	H	O
Analyse $C_{25}H_{34}O_2$ (366,52)	% Calculé	81,47	9,85	8,88
	Trouvé	81,40	9,52	8,92

II - Essai de synthèse de la méthoxy -7 méthyl -5 tertiobutyl -8 tétralone -1 6

Les résultats obtenus au cours des synthèses classiques dont on a donné précédemment le schéma figurent aux Tableaux IV et V. Les bromure et nitrile , obtenus aux dépens de l'alcool 29, ne sont pas décrits : par suite du clivage presque total du groupement tertiobutyle, ces produits sont impurs et seul l'acide final a été purifié et répond à la structure de l'acide γ-(méthyl -2 méthoxy -4 phényl) butyrique 24.

TABLEAU IV

Synthèse de l'acide méthyl -2 méthoxy -4 tertiobutyl -5 phénylacétique -22

Composé	Dérivé	Formule	M	Eb °/mm	F	Aspect		ANALYSE C %	ANALYSE H %	ANALYSE O %	ANALYSE N %
25		$C_{14}H_{19}ON$	217,30	217°/18	100°	Huile incolore réfringente cristallisant en fines aiguilles soyeuses (a-aq)	calc.	77,38	8,81		6,45
							tr.	76,71	8;81		6,53
	26	$C_{25}H_{25}ON$	355,46		158°	Paillettes jaune pâle (a)	calc.	84,47	7,09		3,94
							tr.	84,31	7,14		3,86
	27	$C_{23}H_{27}O_3N$	365,45		147°	Paillettes jaune canari (a)	calc.	75,59	7,45		3,83
							tr.	75,18	7,55		3,86
22		$C_{14}H_{20}O_3$	236,30	218;5/20	136°	Fines aiguilles incolores (be)	calc.	71,16	8,53	20,31	
							tr.	71,56	8,61	20,39	
	Amide de 22	$C_{14}H_{21}O_2N$	235,32		114°	Paillettes incolores (b)	calc.	71,45	9,08		5,95
							tr.	70,75	9,01		6,02
25 a		$C_{15}H_{24}O_2$		162°/18		Huile incolore d_4^{20} 0,976	calc.	76,22	10,24	13,54	
							tr.	75,75	10,34	13,53	

Tableau V

Synthèse des acides 23 et 24 acides [méthoxy -4 méthyl -2 tertiobutyl -5 phényl] propionique 23 et acide γ [methoxy -4 méthyl -2 phényl] butyrique 24

Composés	Dérivé	Formules	M	Eb m/m	d_4^{20}	n_D^{20}	F	Aspect		Analyse C %	H %	O %	N %
28		$C_{20}H_{30}O_5$	350,44	-	1,050	1,4911	48°	huile visqueuse cristallisant en paillettes incolores(e)	calc.	68,54	8,62	22,83	
									tr.	68,00	8,72	23,00	
	acide malonique correspondant	$C_{16}H_{20}O_5$	294,34	-	-	-	172°	paillettes incolores(b)	calc.	65,29	7,53	27,18	
									tr.	65,04	7,63	26,97	
23		$C_{15}H_{20}O_3$	250,33	215°5/18	1,009	1,5052		huile visqueuse ne cristallisant pas (be)	calc.	71,97	8,86	19,17	
									tr.	72,30	8,85	19,33	
	amide de 23	$C_{15}H_{23}O_2N$	249,34	-	-	-	113°	cristaux incolores(be)	calc.	72,25	9,30		5,62
									tr.	72,01	9,33		5,74
29		$C_{15}H_{24}O_2$	236,34	220°/19	-	1,5222		huile visqueuse incolore réfringeante	calc.	76,22	10,24	13,54	
									tr.	75,89	10,33	13,72	
	phényl uréthane de 22	$C_{22}H_{29}O_3N$	355,43	-	-	-	95°	paillettes incolores (be)	calc.	74,33	8,22		3,94
									tr.	74,91	8,33		4,01
	α naphtyl uréthane de 22	$C_{26}H_{31}O_3N$	405,52	-	-	-	135,5°	paillettes incolores(be)	calc.	77,00	7,71		3,45
									tr.	77,42	7,73		3,47
24		$C_{12}H_{16}O_3$	208,25	-	-	-	89°	paillettes incolores (be)	calc.	69,21	7,74		23,00
									tr.	69,57	7,67		21,60

BIBLIOGRAPHIE

) D. CAGNIANT, Thèse d'Etat, STRASBOURG, 1963

) A. REISSE, D. CAGNIANT et P. CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., sous presse

) P. CAGNIANT, A. REISSE et D. CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., sous presse

) P. CAGNIANT, A. REISSE et D. CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., sous presse

) Ng. Ph. BUU-HOI et P. CAGNIANT, C.R. Acad. Sci., 1942, 214 p. 87

) Ng. Ph. BUU-HOI et P. CAGNIANT, C.R. Acad. Sci., 1942, 214 p. 115

) K. PARANGAPE, N. L. PHALMIKAR et K. S. NARGUID, J. Univ. Bombay [N.S.] 1941, 11 (3A), 124

) L. RUZICKA, L. STERNBACH, Helv. Chim. Acta, 1940, 23, 355

) Ng. Ph. BUU-HOI et P. CAGNIANT, Bull. Soc. Chim., 1944, p. 349

) P. DIEHL, Helv. Chim. Acta, 1961, XLIV, p. 829

) W. A. GIBBONS et V. M. S. GIL, Mol. Phys., 1965, 9, 163 et 167

) J. A. BALLANTINE et C. T. PILLINGER, Tetrahedron, 1967, 23, 1691

) N. VAN MEURS, Rec. Trav. Pays-Bas, 1967, 86, 111

) J. B. LEANE et R. E. RICHARDS, Trans. Faraday Society, 1959, 55, 707

) P. L. CORIO et B. P. DAILEY, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 3043

) I. YAMAGUCHI et N. HAYAKAWA, Bull. Chem. Soc. Japan, 1960, 33, 1128

) R. QUELET, C.R. Acad. Sci., 1934, 198, 102

) J. COURTOT, Ann. Phys. et Chem., 1915, 4 (9), 48

) N. S. RAPSON et W. F. SHORT, J. Chem. Soc., 1933, p. 128

) R. N. JONES et C. SANDORFY, Chemical Applications of Spectroscopy Technique of Organic Chemistry, Interscience Pub. NY, 1956, IX, p. 391

) Chem. Centralblatt, 1937, 1, 1016

) F. KRAUSZ, Bull. Soc. Chim., 1960, p. 1740

TABLE DES MATIERES

Ière partie - Synthèse et déshydrogénation des alcoyl -4 diméthyl -5,5 décahydro chrysènes, du diméthyl -7,7 décahydro benzo [a] chrysène, du diméthyl -4,4 décahydro phénanthro [2,1 - b] thiophène, du tétraméthyl -1,3,4,4 décahydro phénanthro [2,1 - c] thiophène.

IIème partie - Synthèse et déshydrogénation de composés , diméthylés en série dodécahydrophénanthrénique. Une nouvelle synthèse diméthyl -9, 10 phénanthrène et du diméthyl -9, 10 octahydro -1,2,3,4,5,6,7,8 phénanthrène.

IIIème partie - Clivage et migration du radical tertiobutyle au cours de la réaction de Friedel-Crafts. Réactivité comparative de quelques acides γ - phényl butyriques et γ - thiényl butyriques tertiobutylés au cours de leur cyclisation dans diverses conditions.

IV ème partie - Quelques exemples d'application de la spectrographie de RMN à la détermination de la structure de benzènes polysubstitués.

C O N C L U S I O N

CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons pu apporter les précisions suivantes concernant la réaction de condensation des acyl-cyclohexènes avec quelques cyclanones :

si d'après les recherches antérieures il avait été montré que la condensation des α tétralones avec les acyl cyclohexènes à chaîne non ramifiée (acétyl, propionyl cyclohèxènes) conduisait généralement à des mélanges de céto décahydrochrysènes, conjugués et non conjugués, cette même condensation effectuée aux dépens de l'isobutyryl cyclohexène nous a donné systématiquement des (isobutyryl -2' cyclohexyl -1') -2 tétralone -1 à structure "ouverte".

Cette particularité, jointe aux difficultés rencontrées lors de la transformation de ces tétralones en diméthyl -5,5 oxo- 6 décahydrochrysènes, a été la cause de l'échec de l'extension de cette réaction à la série thiophénique.

Par contre l'étude de la même condensation appliquée à la cyclohexanone a permis l'isolement systématique de la structure à la fois cétonique et hydroxylée, "intermédiaire supposé" mais non isolé au cours des condensations précédentes avec les α -tétralones.

Dans le cas de la cyclohexanone, le diméthyl -9,9 hydroxy -8a oxo -10 perhydrophénanthrène est le composé exclusivement formé, vraisemblablement isolé sous forme de mélange de diastéréoisomères.

A partir de ce dérivé nous avons pu obtenir selon les conditions :

- la déshydratation, accompagnée de transposition de la double liaison, en $\Delta^{4a, 10a}$ diméthyl -9,9 oxo -10 dodecahydrophénanthrène .

- l'aromatisation en diméthyl -9,10 octahydro -1,2,3,4 5,6,7 phénanthrène .Cette dernière réaction constitue une méthode de synthèse interessante de ce composé.

Le comportement de ces deux séries gem-diméthylées, de type décahydrochrysénique ou dodécahydrophénanthrénique s'est révélé nettement différent vis à vis de la déshydrogénation catalytique sur C/Pd :

nous avons pu montrer que la déshydrogénation des décahydrochrysènes -5,5 diméthylés menait aux isopropyl -11 11H benzo (a) fluorènes substitués par suite d'une transposition du groupement gem-diméthyle en chaîne isopropylique.

Néanmoins une limitation est apportée à cette méthode de synthèse lorsque l'on envisage l'introduction en position -4 du substrat initial d'un groupement stériquement encombrant : la transposition en composés de la série de l'isopropyl -11 11H benzo (a) fluorène a toujours lieu mais est accompagnée du clivage de radical responsable de la contrainte stérique.

Par contre la même réaction de déshydrogénation appliquée aux dérivés -9,9 diméthylées du perhydrophénanthrène ne conduit pas à l'isopropyl -9 fluorène mais au diméthyl -9,10 phénanthrène :

nous avons là un exemple de clivage et migration d'un radical méthyle.

Quand au mécanisme de cette réaction nous avons pu prouver qu'il n'y a pas de transposition au niveau de la réaction de Clemmensen et qu'elle s'effectue bien au cours de la déshydrogénation. Ceci nous a conduit à envisager un mécanisme radicalaire. L'isolement, dans chaque série, de composés intermédiaires dont les structures présumées sont respectivement celle de l'isopropyl -4 triméthyl -1,5,5 tétrahydro -5,6,11,12 chrysène et celle du dihydro -9,10 diméthyl -9,10 phénanthrène ont conduit aux hypothèses proposées concernant le mécanisme réactionnel : transposition radicalaire, type radical néophyle, en série décahydrochrysénique, transposition du radical méthyle en série dodécahydrophénanthrénique.

L'une et l'autre de ces transpositions restent à prouver aux dépens des substrats adéquats.

Enfin, au cours du travail de préparation des matières premières nous avons pu montrer la différence de comportement du radical tertiobutyle, au cours de la réaction de Friedel-Crafts, selon qu'il substitue un noyau benzénique ou thiophénique.

Notre travail a permis notamment d'établir la structure réelle de quelques tétralones tertiobutyléesdécrites de façon erronée dans la bibliographie.

Propositions données par la Faculté ou
éventuellement seconde Thèse :

METZ, le décembre 1968

le Président du Jury

Mathilde BRINI

Vu

STRASBOURG, le décembre 1968

Le Doyen

Vu et permis d'imprimer

STRASBOURG, le décembre 1968

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg

Président du Conseil de l'Université